

# OLEFINKOMPLEXE DES GOLD(I) UND GOLD(III)-CHLORIDS

Horst Reinheimer

München

1967



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554020\\_0069](https://archive.org/details/IA41554020_0069)

OLEFINKOMPLEXE DES GOLD(I)- UND GOLD(III)-CHLORIDS

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt  
von  
Horst Reinheimer  
aus  
München  
1967



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel  
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. NOV. 1967

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, München 22, Bruderstraße 9

## Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit vom März 1965 bis Mai 1967 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. H ü t t e l

danke ich aufrichtig für die stets bereitwillige Förderung meiner Arbeit, für die mir gewährte finanzielle Unterstützung und besonders für sein menschliches Entgegenkommen.

Dem Direktor unseres Institutes

Herrn Prof. Dr. R. H u i s g e n  
und

Herrn Prof. Dr. R. G o m p p e r

möchte ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse danken.

Ferner schulde ich

Herrn Dr. K. S c h w a r z h a n s

(Technische Hochschule München) für viele wertvolle und anregende Diskussionen herzlichen Dank.

Herrn H. S c h u l z

dem Leiter des Mikroanalytischen Labors und

Herrn H. H u b e r

dem Leiter des physikalischen Labors unseres Institutes darf ich für die Mühe danken, die sie sich oftmals bei der Lösung analytischer und meßtechnischer Schwierigkeiten auferlegt haben.



## Inhaltsübersicht

|                                                | Seite |
|------------------------------------------------|-------|
| I <u>Einleitung und Problemstellung</u>        | 1     |
| II <u>Allgemeines über Olefinkomplexe</u>      | 2     |
| III <u>Olefinkomplexe des Gold(I)-chlorids</u> | 4     |
| 1.0.    Allgemeine Darstellungsmethoden        | 4     |
| 2.0.    Die Komplexe                           | 6     |
| 3.0.    Die Struktur der Komplexe              | 7     |
| 3.1.    Die NMR-Spektren                       | 7     |
| 3.2.    Die IR-Spektren                        | 30    |
| 4.0.    Die Beständigkeit der Komplexe         | 33    |
| 5.0.    Reaktionen der Komplexe                | 36    |
| IV <u>Olefinkomplexe aus Gold(III)-chlorid</u> | 37    |
| 1.0.    Darstellung                            | 37    |
| 1.1.    Aus Goldchlorwasserstoffsäure          | 37    |
| 1.2.    Aus Gold(III)-chlorid                  | 38    |
| 2.0.    Der Lösungsmiteleinfluß                | 42    |
| 3.0.    Die Struktur der Komplexe              | 44    |
| 4.0.    Die NMR-Spektren                       | 46    |
| 5.0.    Die IR-Spektren                        | 48    |
| 5.1.    Die FIR-Spektren                       | 49    |
| 6.0.    Die Beständigkeit der Komplexe         | 51    |
| 7.0.    Reaktionen der Komplexe                | 51    |
| V <u>Zusammenfassung</u>                       | 58    |

|                                                                                    | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| VI <u>Experimenteller Teil</u>                                                     | 59    |
| 1.0.      Vorbemerkungen                                                           | 59    |
| 2.0.      Darstellung der Ausgangsverbindungen                                     | 60    |
| 3.0.      Darstellung der Gold(I)-chlorid-Komplexe                                 | 61    |
| 3.1.      mit cyclischen Monoolefinen                                              | 62    |
| 3.2.      mit cyclischen Di- und Triolefinen                                       | 64    |
| 3.3.      mit bicyclischen Olefinen                                                | 67    |
| 3.4.      mit offenkettigen Olefinen                                               | 68    |
| 3.5.      mit exocyclischen Olefinen (Versuche)                                    | 73    |
| 3.6.      Umsetzung von Gold-(I)-chlorid-Komplexen<br>mit Cyclopentadienyl-Natrium | 74    |
| 4.0.      Die Mischkomplexe                                                        | 75    |
| 4.1.      Allgemeine Darstellung                                                   | 75    |
| 4.2.      Umsetzungen mit Norbornadien                                             | 77    |
| 4.3.      Umsetzungen mit Dicyclopentadien                                         | 87    |
| 4.4.      Umsetzungen mit Cyclooctadien-(1.5)                                      | 88    |
| 4.5.      Umsetzungen mit cis-Cycloocten                                           | 90    |
| 4.6.      Umsetzungen mit trans-Cyclododecen                                       | 90    |
| 4.7.      Umsetzungen mit anderen Olefinen                                         | 91    |
| Literaturverzeichnis                                                               | 92    |



## I. Einleitung und Problemstellung

Noch 1960 schrieb F. Basolo <sup>1)</sup> in seinem Buch 'Mechanism of Inorganic Reactions': " Gold would undoubtedly form olefin-complexes in either its plus one or plus three oxidation states, but it is too easily reduced to the metal ".

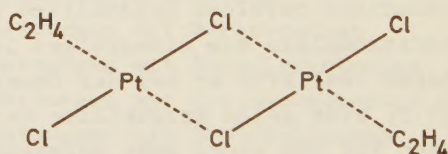
1964 aber erfolgte dann die erste Veröffentlichung über Gold-Olefinkomplexe von A.J.Chalk <sup>2)</sup>. Unabhängig davon hatten auch R.Hüttel und H.Dietl <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> die Untersuchung der Reaktion von Goldchlorwasserstoffsäure mit Olefinen begonnen. Es wurden im Verlauf dieser Arbeiten zwei Komplextypen aufgefunden, die sich äußerlich durch ihre Farbe unterscheiden. Einmal erhielt H.Dietl aus cyclischen Monoolefinen farblose kristalline Produkte, die sich als Olefinkomplexe des einwertigen Goldes erwiesen, zum anderen isolierte er bei der Umsetzung von Cyclooctadien-(1.5) eine gelbe kristalline Verbindung, deren Konstitution von ihm nicht mehr aufgeklärt wurde. Es wurden jedoch einige Vorschläge für die möglichen Strukturen dieser gelben Substanz gemacht <sup>4)</sup>.

Auf diesem vorhandenen Material aufbauend, ergaben sich folgende Aufgaben für die vorliegende Arbeit:

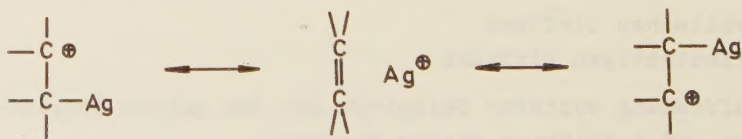
1. Ausarbeitung und Abgrenzung der Darstellungsmöglichkeiten von Gold(I)-Olefinkomplexen aus Gold(I)-chlorid und
  - a) cyclischen Olefinen
  - b) offenkettigen Olefinen
2. Auffindung weiterer Beispiele für den gelben Komplex-typ und Aufklärung seiner Struktur.

## II. Allgemeines über Olefinkomplexe

Die Kenntnis von Olefinkomplexen geht auf das Jahr 1827 zurück, als von W.C.Zeise<sup>5)</sup> aus Platinchlorwasserstoffsäure in äthanolischer Lösung eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  isoliert wurde. Die Entwicklung einer Strukturvorstellung für diese neuartige Verbindungsklasse nahm über ein Jahrhundert in Anspruch. 1936 berichtete M.S.Kharasch<sup>6)</sup> über das Bis-äthylenplatin-dichlorid, das nach seiner Ansicht durch Äthylenbrücken mit Platin-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen charakterisiert war, obwohl J.St.Anderson<sup>7)</sup> bereits zwei Jahre zuvor schon die den heutigen Vorstellungen entsprechende, nachstehende Strukturformel für das gleiche Molekül aufgestellt hatte.



In der Folge bedurfte es aber noch einer Klärung der Frage der Olefin-Metall-Bindung. S.Winstein und H.J.Lucas<sup>8)</sup> unternahmen dazu im Jahre 1938 den ersten Vorstoß. Auf Grund quantenmechanischer Vorstellungen wollten sie das Bindungsproblem am Beispiel von Silber-Olefin-Komplexen durch Angabe von Resonanzformeln folgender Art lösen:



1951 schließlich wurden die Arbeiten von M.J.S.Dewar<sup>9)</sup> bekannt, die eine bis heute gültige Auffassung über diese Komplexbindung brachte. Auf der Basis der Molekular-

Orbital-Theorie kam er zu dem aufgezeigten Bild, nachdem er schon früher auf die Möglichkeit dativer Bindungen von Liganden mit freien Elektronenpaaren hingewiesen hatte <sup>10)</sup>.



Die Bindung besteht aus einer  $\sigma$ -Bindung, die durch Überlappung eines leeren 5s-Orbitals des Silbers mit einem besetzten  $\pi$ -2p-Orbital des Olefins gebildet wird und einer  $\pi$ -Bindung, die durch die Kombination eines gefüllten 4d-Orbitals des Metalls mit einem freien anti-bindenden  $\pi^*$ -2p-Orbital des Alkens zustandekommt (back donation).

Als komplexbildende Metalle kommen daher nur solche in Frage, die besetzte d-Zustände aufweisen.

Einen Hinweis auf das Vorhandensein von Komplex-Bindungen gibt die Tatsache, daß die C=C-Valenzschwingung des Olefins im IR-Spektrum des Komplexes eine Frequenzerniedrigung erfährt <sup>11)</sup>.

Kupfer und Silber weisen einen dem Gold gleichartigen Elektronenaufbau auf ( $d^{10}s^1$ ), so daß sich Untersuchungen an diesen Metallen besonders für Vergleichszwecke eignen. Eine vollständige Zusammenstellung des bis 1961 bekanntgewordenen Materials über die Olefin- $\pi$ -Komplexe der Übergangsmetalle stammt von M.A.Bennett <sup>12)</sup>.

### III. Olefinkomplexe des Gold(I)-chlorids

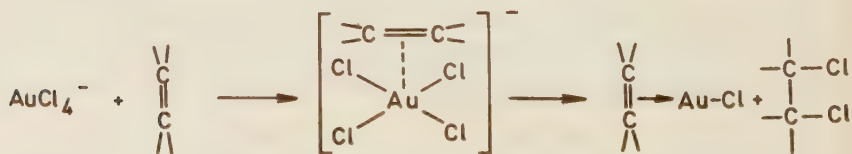
#### 1.0. Allgemeine Darstellungsmethoden

##### 1.1. Mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure beliebiger Konzentration mit cyclischen Olefinen, so beobachtet man nach einigen Minuten eine Entfärbung der gelben Ausgangslösung, wobei sich ein farbloses kristallines Produkt abscheidet, ein Olefinkomplex des einwertigen Goldes <sup>3)</sup>.

Aus Dicyclopentadien, Norbornadien und Cyclooctadien-(1.5) jedoch entstehen gelbe Substanzen, die nicht nur einwertiges Gold enthalten (vergl. Abschnitt IV). Die Annahme, nur Monoolefine würden mit  $\text{HAuCl}_4$  Gold(I)-Komplexe liefern, trifft jedoch nicht zu, da auch Cyclodecadien-(1.5) und Cyclododecatrien-(1.5.9) das dreiwertige Gold quantitativ zur einwertigen Stufe reduzieren. Sicher müssen sterische Faktoren bezüglich des Olefins dafür verantwortlich gemacht werden, daß bei den drei genannten Liganden die Reduktion zum Gold(I) nicht vollständig verläuft.

Schematisch läßt sich die Reaktion folgendermaßen formulieren:



Die Entstehung von Chlorierungsprodukten konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden. Ihre Identifizierung bildet einen Teil der Dissertation von K. Nowak <sup>13)</sup>.

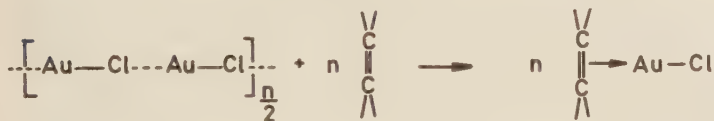


## In Äther aus Gold(I)-chlorid

Da die von H. Dietl ausgearbeitete Methode der Komplexdarstellung unter Reduktion des Gold(III) zu Gold(I) verläuft, lag es nahe, die gleichen Verbindungen direkt aus Gold(I)-chlorid herzustellen.

Das schwach gelb gefärbte Gold(I)-chlorid <sup>14)</sup> ist praktisch in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und kann daher mit dem Olefin nur als Suspension umgesetzt werden. Gut geeignet als Reduktionsmedium ist absol. Äther, doch sind auch andere organische Flüssigkeiten anwendbar, wenn sich das Olefin darin löst. Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur rasch, bei empfindlichen Komplexen kann bis  $-70^{\circ}$  gekühlt werden.

Die Entstehung der Komplexmoleküle kann als eine Anlagerung der olefinischen Doppelbindung an Gold(I)-chlorid aufgefaßt werden, wobei die Chlorbrücken des polymeren Goldsalzes <sup>15)</sup> aufbrechen und das Gold(I)-ion seine zweifache Koordination beibehält. Die Reaktion spielt sich an der Oberfläche des Gold(I)-chlorids ab.



Die Addukte sind monomer und zeigen in fast allen Fällen eine merkliche Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Über ihre Struktur und Beständigkeit wird in den Abschnitten 3 und 4.0. berichtet.

## 2.0. Die Komplexe

Tab. 1 Gold(I)-chlorid-Komplexe a) cyclischer,  
b) offenkettiger Olefine und Oligoolefine.

|    | Olefin                                   | Komplex                            |
|----|------------------------------------------|------------------------------------|
| a) | Cyclopenten                              | en·AuCl                            |
|    | Cyclohexen                               | en·AuCl                            |
|    | Cyclohepten                              | en·AuCl                            |
|    | cis-Cycloocten                           | en·AuCl                            |
|    | trans-Cyclodecen                         | en·AuCl                            |
|    | Cyclopentadien                           | en·AuCl                            |
|    | Cyclooctadien-(1.5)                      | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    | cis-trans-Cyclodecadien-(1.5)            | en·AuCl                            |
|    | Norbornadien                             | en·AuCl                            |
|    |                                          | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    | Dicyclopentadien                         | en·AuCl                            |
|    | cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| b) | all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)       | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    | Octen-(1)                                | en·AuCl                            |
|    | Octen-(2)                                | en·AuCl                            |
|    | Decen-(1)                                | en·AuCl                            |
|    | Dodecen-(1)                              | en·AuCl                            |
|    | Tetradecen-(1)                           | en·AuCl                            |
|    | Hexadecen-(1)                            | en·AuCl                            |
|    | Octadecen-(1)                            | en·AuCl                            |
|    | Hexadien-(1.4)                           | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    | Hexadien-(1.5)                           | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    | trans-Decatrien-(1.4.9)                  | en·Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |

(en = Olefin)



### 3.0. Die Struktur der Komplexe

Grundsätzlich ist die Olefin-Gold-Bindung analog dem Dewarschen Modell aufzufassen, d.h. für die Stabilität der Metall-Olefin-Bindung ist das Zusammenwirken der koordinativen  $\sigma$ -Bindung und der dativen  $\pi$ -Bindung verantwortlich. Wie stark der jeweilige Anteil dieser beiden Bindungsarten in Olefin-Metallkomplexen ist, entscheiden nach G.N.Schrauzer <sup>16)</sup> sowohl die Energielagen der in Wechselwirkung tretenden Metall- und Olefinzustände, als auch die Elektronendichten der  $\pi$ -Elektronen in der Doppelbindung des Olefins. Elektronenliefernde Substituenten bewirken allgemein eine Erhöhung der  $\pi$ -Elektronendichte und verursachen daher eine Schwächung der dativen  $\pi$ -Bindung zugunsten der koordinativen  $\sigma$ -Bindung. Wir verwendeten für unsere Umsetzungen durchwegs alkylsubstituierte Äthylene, wobei im Regelfall ein schwach elektronenliefernder Effekt der Alkylgruppen zu erwarten ist.

Eine genauere Beleuchtung dieses Problems erfordert jedoch auch die Berücksichtigung anderer Faktoren, nämlich die des Einflusses des sterischen Aufbaues des Olefinliganden und des Auftretens von Dipolmomenten bei unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen.

NMR- und IR-Spektroskopie ermöglichen es, Aussagen über die feinere Struktur der Komplexe zu machen.

### 3.1. Die NMR-Spektren

#### Allgemeine Überlegungen

Vergleicht man H-Kernresonanzspektren von Olefin-Metall- $\pi$ -Komplexen mit denen der entsprechenden Liganden, so lassen sich im allgemeinen Verschiebungen der Signale beobachten, wobei die Olefinprotonensignale meist am stärksten betroffen sind. Während man bei Platin- <sup>17)</sup>, Molybdän- oder Chromkomplexen <sup>18)</sup> Verschiebungen bis zu  $3\tau$  nach höherem Feld gefunden hat, wird von Silberkom-

plexen offenkettiger Alkene berichtet, daß die Olefinprotonen nach tieferem Feld verschoben werden <sup>19)</sup>. Dies scheint im ersten Augenblick widersprüchlich zu sein, denn in allen Fällen liegt den Komplexen eine prinzipiell gleichartige, nach der Theorie von Dewar erklärbare Olefin-Metall-Bindung zugrunde.

Der Widerspruch löst sich, wenn man beachtet, daß die koordinative  $\sigma$ -Bindung der  $\pi$ -Bindung (back donation) bezüglich der magnetischen Abschirmung der nahestehenden Protonen entgegenwirkt, und umgekehrt die  $\pi$ -Bindung einen anderen Verschiebungssinn der Olefinprotonensignale (nämlich nach höherem Feld) verursacht als die koordinative  $\sigma$ -Bindung <sup>16)</sup>.

Die relative Wirksamkeit, mit der die beiden Bindungen zur Geltung kommen, hängt einmal von den bereits erwähnten drei Olefineigenschaften ab (Art der Substituenten - sterischer Aufbau - Symmetrie der Substituentenanordnung), zum anderen aber beeinflußt auch das Anion des eingesetzten Metallsalzes die Stabilität des Komplexmoleküls wesentlich. So erwähnen beispielsweise H.W.Quinn und D.N.Glew <sup>20)</sup>, daß Cyclohexen, Propen und 1-Buten mit Silbernitrat sehr instabile, bei Raumtemperatur flüssige Komplexe liefern, während sich aus Silberperchlorat und Silberborfluorid stabile feste Substanzen mit den gleichen Olefinen isolieren lassen. Diesen letzten Gesichtspunkt können wir bei der Diskussion unseres Spektrenmaterials außer Betracht lassen, da wir alle Olefine nur mit Goldchlorid zur Umsetzung gebracht haben.

Bei unseren Komplexen lassen sich nur geringfügige Verschiebungen der Olefinprotonensignale, im allgemeinen nach höherem Feld, und der der Doppelbindung benachbarten Protonen nach tieferem Feld beobachten. Diese Erscheinung steht bezüglich der Verschiebungsrichtung im Einklang mit den Ergebnissen an den meisten anderen Olefinkomplexen von Übergangsmetallchloriden. Die Größenordnung der Verschiebung der  $\tau$ -Werte ist bei Goldkomplexen wesentlich kleiner (etwa bis  $0.3\tau$ ) als bei anderen Zentralatomen. Es läßt sich daher

ableiten, daß die  $\pi$ -Bindung gegenüber der koordinativen  $\sigma$ -Bindung zwar stärker ist, aber wesentlich schwächer als beispielsweise bei den Zeisesalzanalogen. Die Olefin- $\pi$ -Komplexe des Goldes besitzen übereinstimmend mit dieser Deutung auch eine wesentlich geringere Beständigkeit.

Die Zahlenwerte der Protonensignale der verschiedenen Komplexe und der entsprechenden Olefine lassen sich aus den Tabellen 2 und 3 entnehmen. In manchen Fällen zogen wir es vor, das Rest-H-Signal des Deuterochloroforms als Standard zu verwenden und führen daher in Tabelle 2 die Signal-lagen in  $\tau$ -Einheiten bezogen auf Tetramethylsilan und in Tabelle 3 in Hz bezogen auf Chloroform als inneren Standard auf.

| Olefin                             | Olefinprotonen       |                      |                         | $\alpha$ -Methylenprotonen |              |                   | Übrige Protonensignale |              |                   |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------|--------------|-------------------|------------------------|--------------|-------------------|
|                                    | $\nu_0$              | $\nu_K$              | $\Delta\nu_{0-K}$       | $\nu_0$                    | $\nu_K$      | $\Delta\nu_{0-K}$ | $\nu_0$                | $\nu_K$      | $\Delta\nu_{0-K}$ |
| Cyclopenten                        | 4.46                 | 3.93                 | -0.53                   | 7.66                       | 6.47         | -1.19             | 8.08                   | 7.30         | -0.78             |
| Cyclohexen                         | 4.32                 | 4.02                 | -0.30                   | 8.02                       | 7.65         | -0.37             | 8.37                   | 8.30         | -0.07             |
| Cyclohepten                        | 4.19                 | 4.08                 | -0.11                   | 7.86                       | 7.55         | -0.31             | 8.38                   | 8.30         | -0.08             |
| cis-Cycloocten                     | 4.38                 | 4.40                 | +0.02                   | 7.84                       | 7.57         | -0.27             | 8.50                   | 8.45         | -0.05             |
| trans-Cyclodecen                   | 4.52                 | 4.75                 | +0.23                   | 7.95                       | 7.64         | -0.31             | 8.62                   | 8.52         | -0.10             |
| cis-trans-Cyclodeca-<br>dien-(1.5) | 4.72                 | 4.60<br>5.00         | -0.12<br>+0.28          | 8.02                       | 7.82         | -0.20             | 8.43                   | 8.33         | -0.10             |
| Norbornadien                       | 3.27                 | 3.40                 | +0.13                   | 6.44                       | 6.15         | -0.29             | 8.02                   | 8.03         | +0.01             |
| Dicyclopentadien                   | 4.07<br>4.54         | 4.32<br>4.40         | +0.25<br>-0.14          | 7.16                       | 6.75         | -0.41             | 8.62                   | 8.92         | +0.30             |
| Tetradecen-(1)                     | 4.20<br>5.06<br>5.02 | ---<br>5.14<br>5.31  | ---<br>+0.08<br>+0.29   | 7.93                       | 7.65         | -0.28             | 8.71<br>9.10           | 8.73<br>9.10 | +0.02<br>-.-      |
| Hexadecen-(1)                      | 4.16<br>5.07<br>5.05 | 4.22<br>5.15<br>5.26 | +0.06<br>+0.08<br>+0.21 | 7.96                       | 7.82         | -0.14             | 8.72<br>9.12           | 8.72<br>9.12 | -.-<br>-.-        |
| Octadecen-(1)                      | 4.17<br>5.08<br>5.05 | 4.20<br>5.12<br>5.33 | +0.03<br>+0.04<br>+0.28 | 7.96                       | 7.82         | -0.14             | 8.72<br>9.12           | 8.73<br>9.12 | +0.01<br>-.-      |
| Octadecen-(9)                      | 4.59<br>4.61         | 4.50<br>4.64         | -0.09<br>+0.03          | 8.06                       | 7.87<br>8.13 | -0.19<br>+0.07    | 8.72<br>9.12           | 8.73<br>9.12 | +0.01<br>-.-      |
| trans-Decatrien-<br>-(1.4.9)       | 4.50<br>5.00         | 4.40<br>5.20         | -0.10<br>+0.20          | 7.30                       | 7.00         | -0.30             | 8.00<br>8.50           | 7.80<br>8.30 | -0.20<br>-0.20    |

Tab. 2 NMR-Spektren von Olefinen ( $\nu_0$ ) und ihren Gold(I)-chlorid-Komplexen ( $\nu_K$ ), aufgenommen mit einem Varian-A 60 Gerät.  
 Zahlenangaben in  $\tau$ , bezogen auf Tetramethylsilan = 10 $\tau$  als inneren Standard.  
 (Lösungsmittel  $CCl_4$ )

| Olefin                             |  | $\nu_0$          | $\nu_K$          | $\Delta\nu_0-K$   | $\nu_0$    | $\nu_K$    | $\Delta\nu_0-K$ | $\nu_0$    | $\nu_K$    | $\Delta\nu_0-K$ |
|------------------------------------|--|------------------|------------------|-------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|-----------------|
| Cyclopenten                        |  | 89               | 80               | - 9               | 292        | 233        | -41             | 317        | 284        | -33             |
| Cyclohexen                         |  | 95               | 82               | -13               | 316        | 300        | -16             | 338        | 338        | --              |
| Cyclohepten                        |  | 87               | 83               | - 4               | 307        | 291        | -16             | 338        | 337        | - 1             |
| cis-Cycloocten                     |  | 96               | 103              | + 7               | 304        | 294        | -10             | 344        | 347        | + 3             |
| trans-Cyclodecen                   |  | 105              | 122              | +17               | 311        | 295        | -16             | 351        | 347        | - 4             |
| cis,trans-Cyclodeca-<br>dien-(1.5) |  | 116              | 115<br>135       | - 1<br>+19        | 313        | 307        | - 6             | 340        | 337        | - 3             |
| Norbornadien                       |  | 27               | 40               | +13               | 217        | 205        | -12             | 312        | 306        | - 6             |
| Dicyclopentadien                   |  | 77<br>105        | 98<br>103        | +22<br>- 2        | 264        | 243        | -21             | 349<br>355 | 369<br>379 | +20<br>+24      |
| Tetradecen-(1)                     |  | 84<br>138<br>136 | --<br>142<br>158 | --<br>+ 4<br>+22  | 311        | 299        | -12             | 357        | 364        | + 7             |
| Hexadecen-(1)                      |  | 83<br>138<br>136 | 87<br>144<br>151 | + 4<br>+ 6<br>+15 | 311        | 304        | - 7             | 357        | 359        | + 2             |
| Octadecen-(1)                      |  | 84<br>138<br>136 | 91<br>146<br>158 | + 7<br>+ 8<br>+22 | 311        | 307        | - 4             | 357        | 362        | + 5             |
| Octadecen-(9)                      |  | 111<br>113       | 124<br>114       | +13<br>+ 1        | 311<br>320 | 332<br>317 | +21<br>- 3      | 359<br>382 | 369<br>391 | +10<br>+ 9      |
| trans-Decatrien-<br>-(1.4.9)       |  | 105<br>140       | 105<br>166       | --<br>+26         | 267        | 254        | -13             | 311<br>341 | 300<br>335 | -11<br>- 6      |

Tab. 3 NMR-Spektren von Olefinen ( $\nu_0$ ) und ihren Gold(I)-chlorid-Komplexen ( $\nu_K$ ), aufgenommen in einem Varian-A 60 Gerät.  
Zahlenangaben in Hz, bezogen auf das Rest-H-Signal des  $\text{DCCl}_3$  (= 0 Hz).



### 3.1.1. Die NMR-Spektren cyclischer Olefine und ihrer Gold(I)-chlorid-Komplexe

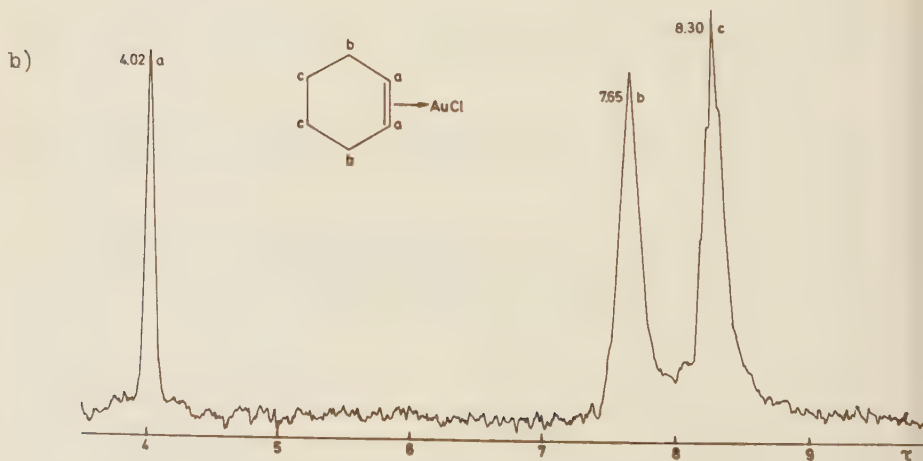
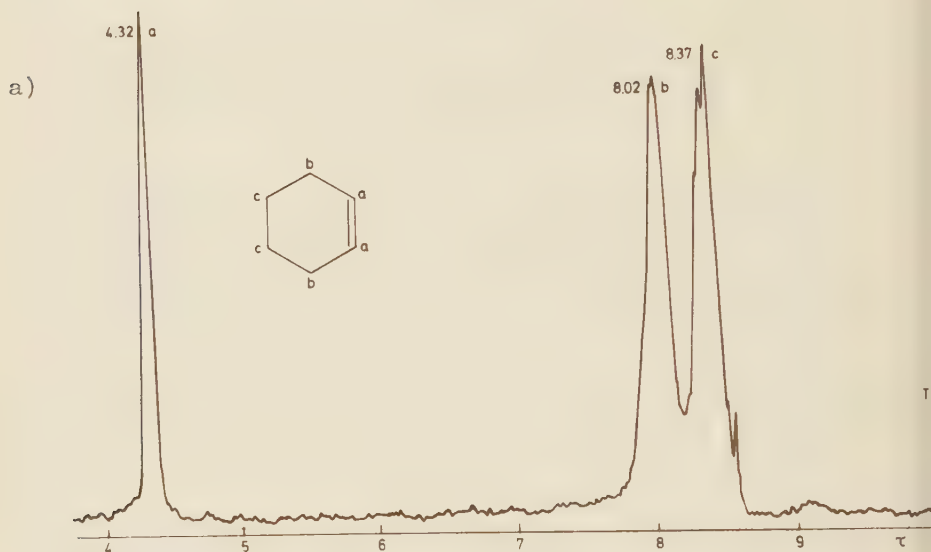


Abb. 1

a) NMR-Spektrum des Cyclohexens

b) NMR-Spektrum des Cyclohexen-Gold(I)-chlorids

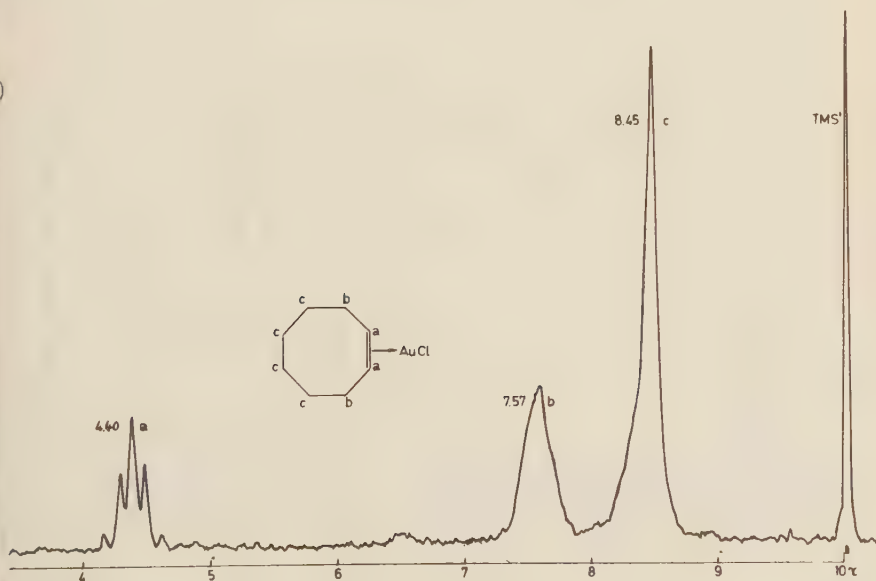
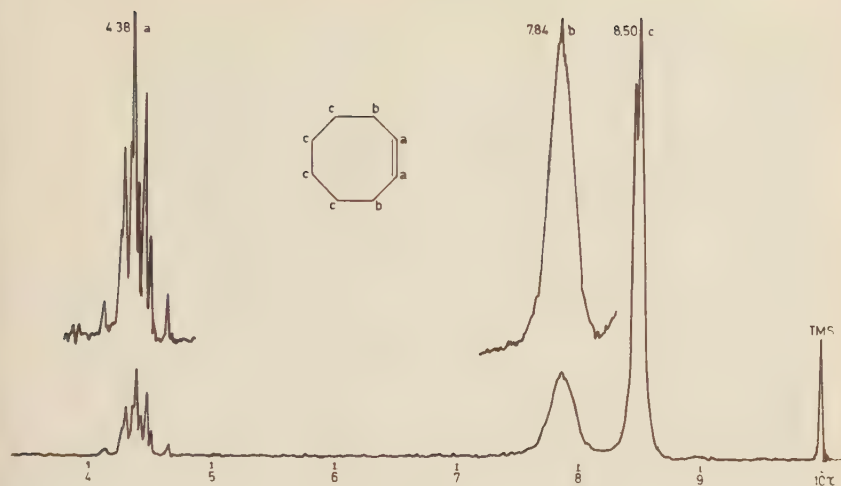
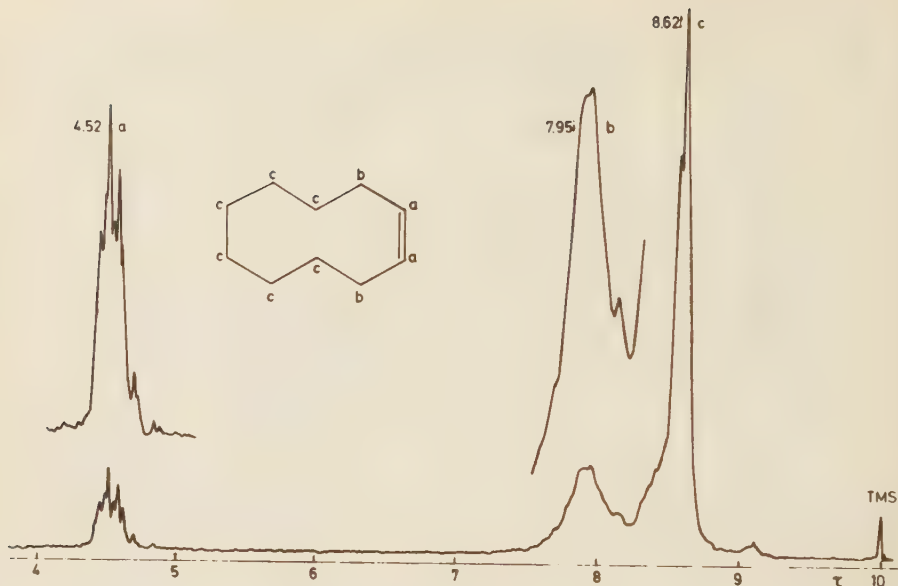


Abb. 2 a) NMR-Spektrum des Cyclooctens  
b) NMR-Spektrum des Cycloocten-Gold(I)-chlorids

a)



b)

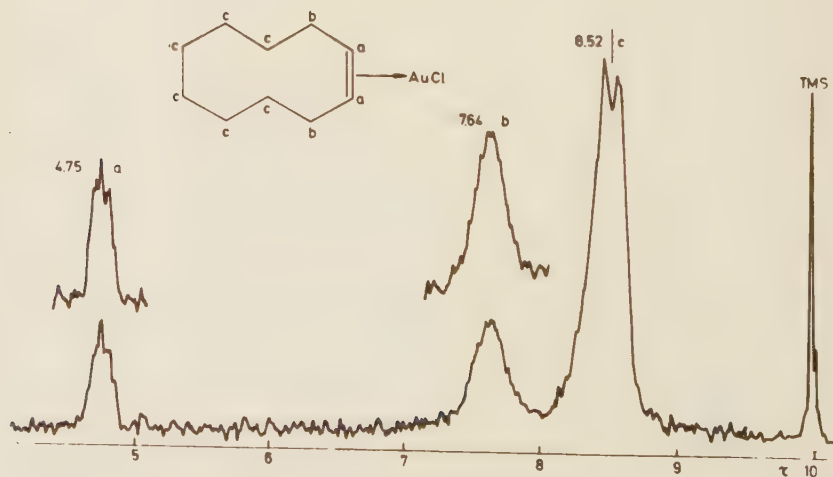


Abb. 3

a) NMR-Spektrum des trans-Cyclododecens

b) NMR-Spektrum des trans-Cyclododecen-Gold(I)-chlorids

### AuCl-Komplexe der cyclischen Monoolefine (Abb. 1-3)

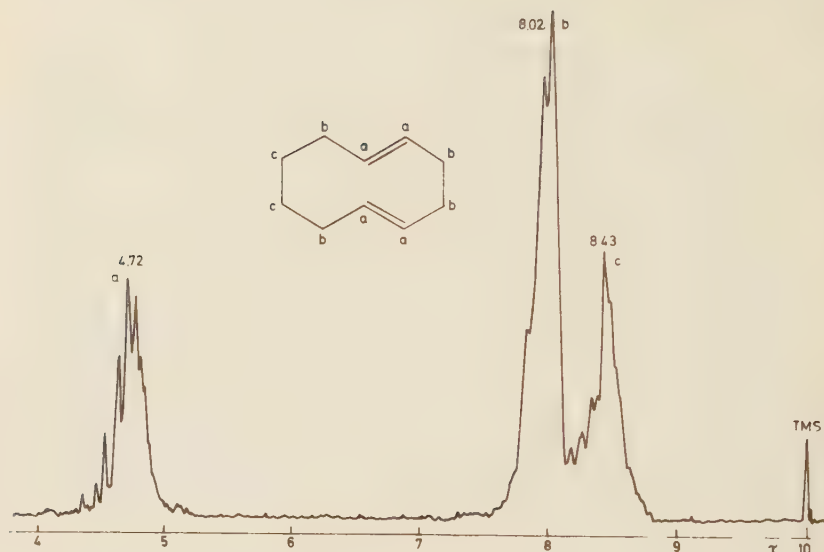
Vergleicht man die NMR-Spektren von Cyclopenten bis Cyclododecen mit denen der entsprechenden Komplexe (Tab. 2, Substanz 1-5), so fällt auf, daß sich die Verschiebungsrichtung der Olefinprotonensignale beim Übergang vom Siebenring (Verschiebung nach tieferem Feld) zum Achtring umkehrt. Die Art der Bindung muß sich somit etwas verändern. Da es sich um gleichartig zusammengesetzte Komplexe (1:1) handelt, müssen sterische Gründe für den verschiedenartigen Bindungscharakter verantwortlich sein. Beim Fünf- bis Siebenring ist die koordinative  $\sigma$ -Bindung dominierend, während beim Acht- und Zehnring höhere  $\pi$ -Bindungsanteile vorliegen müssen. In diesen Komplexen des Acht- und Zehnrings findet man die gleiche Verschiebungsrichtung wie in denen der kettenförmigen Olefine. Die umgekehrte Verschiebungsrichtung könnte auf die annähernde Planarität der Ringe bis zu sieben Gliedern zurückgeführt werden.

Signalverlagerungen von Olefinprotonen nach tieferem Feld treten in  $\pi$ -Komplexen nur selten auf. H.W.Quinn<sup>19)</sup>, der bei Silberborfluorid-Olefin-Komplexen ähnliche Beobachtungen gemacht hat, weist ebenfalls daraufhin, daß die Elektronendonatorwirkung des Metalls nicht ausreicht, um die Schwächung der  $\pi$ -Elektronendichte am trigonalen C-Atom zu kompensieren, d.h. wiederum, die koordinative  $\sigma$ -Bindung ist stärker als die 'back donation bonding'.

Es existiert ein NMR-Spektrum des Cyclohexen- $\text{AgNO}_3$ -Komplexes<sup>21)</sup> von D.B.Powell und N.Sheppard, das sich jedoch für Vergleiche nur schlecht eignet, da die Messung in Deuteriumoxid durchgeführt wurde und das H-Signal des  $\text{D}_2\text{O}$  als Nullpunkt gewählt wurde. Verschiebungen gegenüber dem Olefinspektrum geben die Autoren nicht an. Die Signalfolge läßt jedoch erkennen, daß auch hier ein reiner  $\pi$ -Komplex vorliegt.

Die der C=C-Doppelbindung benachbarten Methylenprotonensignale werden in allen Fällen auf Grund des Elektronenabzuges der Komplexbindung nach tieferem Feld verschoben.

a)



b)

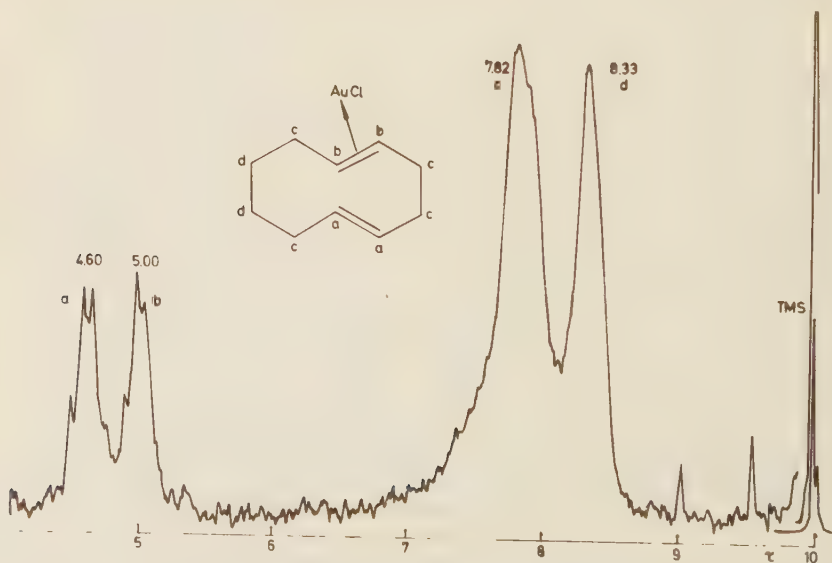


Abb. 4

a) NMR-Spektrum des cis,trans-Cyclodecadien-(1.5)

b) NMR-Spektrum des Cyclodecadien-Gold(I)-chlorids

# Cyclodecadien-(1.5)-AuCl (Abb. 4)

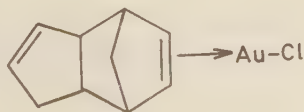
Während im Cyclodecadien-(1.5) nur ein entsprechendes Signal der Olefinprotonen beobachtet wird, erfolgt im Komplex eine Aufspaltung in zwei gleichstarke Signalgruppen. Das Goldatom koordiniert also nur mit einer der im Alken vorhandenen Doppelbindungen. Das der noch freien Doppelbindung zuzuordnende Signal bleibt in nahezu unveränderter Lage, während die Protonen der komplexierten Doppelbindung bei höherem Feld erscheinen (vergl. dazu Tab. 3).

Silber und Kupfer(I)-halogenide bilden ebenfalls Komplexe mit cis,trans-Cyclodecadien-(1.5) <sup>22)</sup>. Während CuCl ein 1:1-Addukt liefert, das von J.C.Trebellas, J.R.Oleowski und H.B.Jonassen dimer formuliert wird, entsteht mit CuBr ein 1:2-Addukt  $C_{10}H_{16}Cu_2Br_2$ .

# Dicyclopentadien-AuCl (Abb. 5)

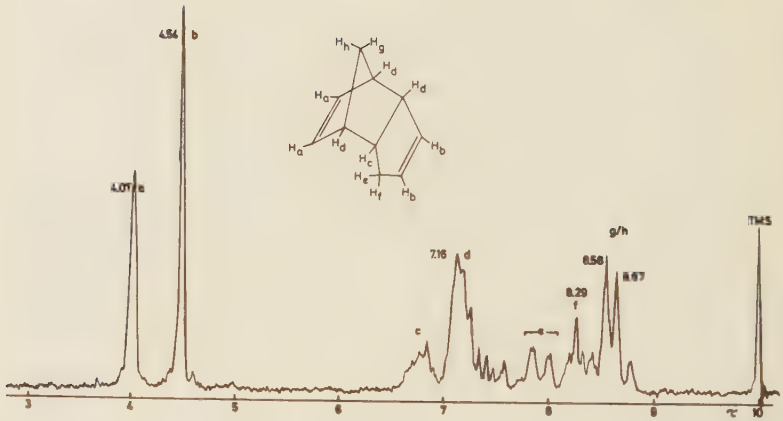
Das Umgekehrte, nämlich ein Zusammenfallen der im Olefin unterscheidbaren Olefinprotonensignale zu einem Signal im Komplex, ist im Falle des Dicyclopentadiens zu beobachten. Daß nur eines der beiden Olefinprotonensignale verschoben wird, kann man besonders gut erkennen, wenn man die Verschiebung auf das H-Signal des  $CHCl_3$  (Tab. 3) bezieht. Also verbindet sich auch hier das Gold(I)-ion spezifisch nur mit einer Doppelbindung. Es liegen also andere Verhältnisse vor als bei der Komplexbildung mit  $PtCl_2$ , wo H.B.Jonassen und R.Doyle <sup>23)</sup> chelatartige Komplexe mit beiden Doppelbindungen aufgefunden haben.

Die Beantwortung der Frage, mit welcher der beiden Doppelbindungen das Gold eine Bindung ausgebildet hat, erlaubt ein Vergleich des NMR-Spektrum des Olefins mit denen von Cyclopenten und Norbornen. Im Norbornenspektrum liegt das Olefinprotonensignal bei tieferem Feld, so daß das bei höherem Feld liegende Signal im Dicyclopentadien der entsprechenden Doppelbindung zugeordnet werden kann. Eben das tiefste Signal wird im Komplexspektrum des Dicyclopentadiens aber nach höherem Feld





a)



b)

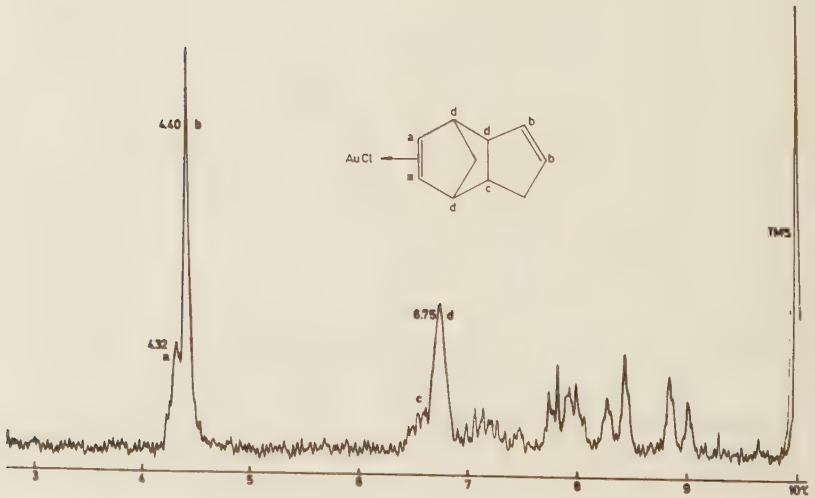


Abb. 5

a) NMR-Spektrum des Dicyclopentadiens

b) NMR-Spektrum des Dicyclopentadien-Gold(I)-chlor

verschoben, so daß das Gold an die Norbornendoppelbindung angelagert sein muß.

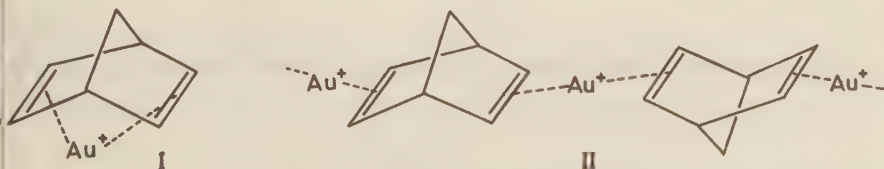
G.N.Schrauzer erhielt aus Dicyclopentadien mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  ebenfalls 1:1-Komplexe, ordnet aber die Metall- $\pi$ -Bindung ohne Begründung dem Fünfring zu <sup>24)</sup>.

### Norbornadien-AuCl (Abb. 6)

Im Gegensatz zu den in Abb. 4 und 5 behandelten Fällen ändert sich am Gesamtbild des Spektrums beim Norbornadien durch die Komplexierung nichts. Die erwartete Verschiebung tritt auf, doch bleibt die Aufspaltung des Olefinprotonensignals aus. Auch bei  $-56^\circ$  tritt noch keine Änderung im Komplexspektrum auf. Die Erklärung ist in einem 'schnellen' Gleichgewicht zu suchen, das zwischen dem Metall und den olefinischen Bindungen in Lösung besteht, denn beide Doppelbindungen im Olefin sind gleichberechtigt. Man beobachtet schließlich nur eine mittlere Verschiebung aller vier Olefinprotonen.

Die Existenz derartiger schneller Gleichgewichte wurde bereits in anderen Fällen dadurch nachgewiesen <sup>19) 25)</sup>, daß man zur Komplexlösung freies Olefin zufügte, und auch dann nur einen Mittelwert zwischen den Signalen des reinen Olefins und des Komplexes erhielt.

Es lassen sich formal zwei Strukturformeln für den Komplex aufstellen, die durch die endo- bzw. exo-Stellung des Gold(I) gekennzeichnet sind. Eine Unterscheidung ist auf Grund des bisherigen Materials nicht möglich.



Dagegen gibt M.Herberhold <sup>26)</sup> ein Beispiel dafür an, daß das Norbornadien mit Mangan als Zentralatom, das nur

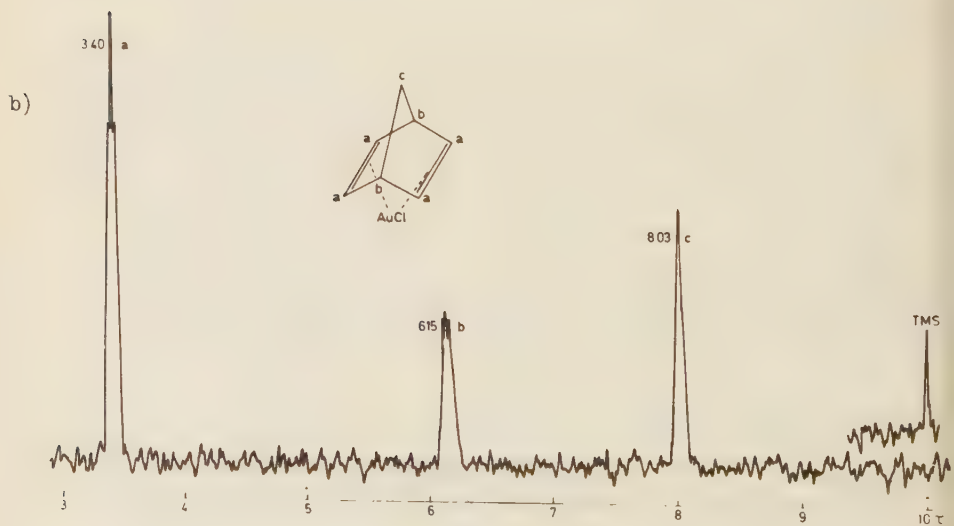
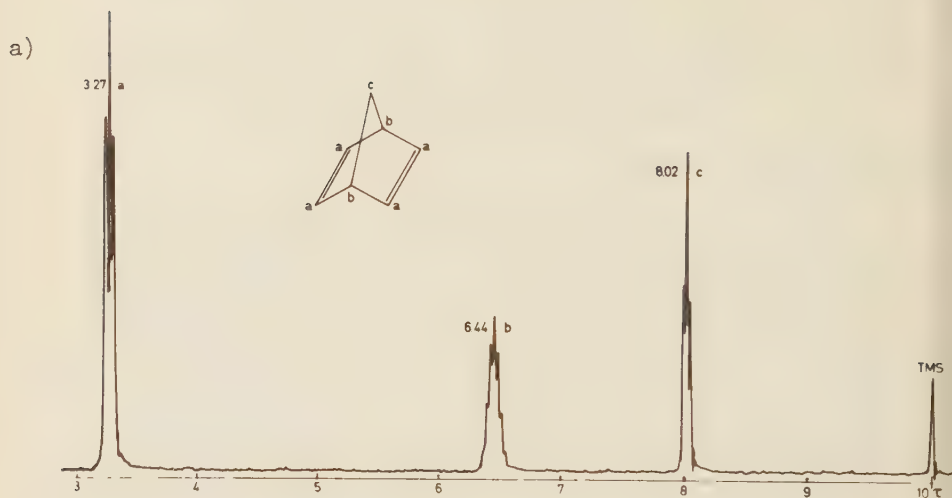


Abb. 6 a) NMR-Spektrum des Norbornadiens <sup>27)</sup>  
 b) NMR-Spektrum des Norbornadien-Gold(I)-chlorids

noch eine Koordinationsstelle frei hat, einen Komplex  $C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$  liefert, dessen NMR-Spektrum eine deutliche Auftrennung der Protonensorten an der komplexierten und an der freien Doppelbindung zeigt.

Führt man die Umsetzung des Norbornadiens mit Gold(I)-chlorid in der üblichen, auf Seite 4 beschriebenen Weise durch, so erhält man ein Komplexgemisch, dessen Bruttozusammensetzung zwischen  $en \cdot AuCl$  und  $en \cdot Au_2Cl_2$  schwankt. Wir haben daraus nur das 1:1-Addukt rein isolieren können, das sich von der endo-Struktur ableiten muß. Die NMR-Aufnahmen von Lösungen dieses reinen Komplexes (I) und des Komplexgemisches zeigen keine außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Unterschiede.

Auch in anderen Fällen wurden vom Norbornadien 1:1- und 1:2-Addukte. häufig auch als Gemische erhalten, nämlich mit Silbernitrat durch J.G.Traynham <sup>28)</sup> <sup>29)</sup>.

G.N.Schrauzer <sup>24)</sup> erhielt mit Kupfer(I)-chlorid einen 1:1-Komplex, der noch eine freie Doppelbindung enthält. Kupferbromid liefert ein 1:2-Addukt  $C_7H_8Cu_2Br_2$ , wobei beide Kupferatome exo-Positionen besetzen. Mit mehrfach koordinierenden Metallen, wie Pt(II) <sup>30)</sup> oder Eisen in Eisencarbonylen <sup>31)</sup>, betätigt Norbornadien immer beide Doppelbindungen.

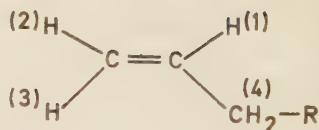
## 2. Die NMR-Spektren offenkettiger Olefine und ihrer

### Gold(I)-chlorid-Komplexe

Offenkettige Olefine wurden von A.A.Bothner -By und C.Naar Colin <sup>32)</sup> mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzmethode eingehend untersucht. Wir konnten ihre Ergebnisse am Tetradecen-(1), Hexadecen-(1) und Octadecen-(1) bestätigen und Zuordnungen der Olefinprotonensignale (bei Betrachtung I. Ordnung) mit verstärkten und fünffach gedehnten Spektren ermitteln.

# 1-Olefine (Abb. 7)

In einem 1-Olefin tritt das Proton  $H^1$  als kompliziertes Multiplett in Erscheinung. Es bildet mit den endständigen Olefinprotonen  $H^2$  und  $H^3$  je ein Dublett, die schließlich durch Kopplung mit den Methylenprotonen (4) nochmals zu Triplets aufgespalten werden. Insgesamt resultiert somit ein Dodecett. Das durch trans-Kopplung entstehende Dublett besitzt eine Kopplungskonstante von  $J_{13} = 17$  Hz, das durch cis-Kopplung  $J_{12} = 9$  Hz.



Die Protonen  $H^2$  und  $H^3$  verursachen komplizierte Multipletts durch Kopplung mit  $H^1$ , durch geminale und 'long-range'-Kopplung. Die Größenordnungen der Kopplungskonstanten wurden einem Buch über Kernresonanzspektroskopie von L.M.Jackman <sup>33)</sup> entnommen.

Die Spektren von Tetradecen-(1), Hexadecen-(1) und Octadecen-(1) sind im Bereich von 3 bis 6  $\tau$  praktisch identisch.

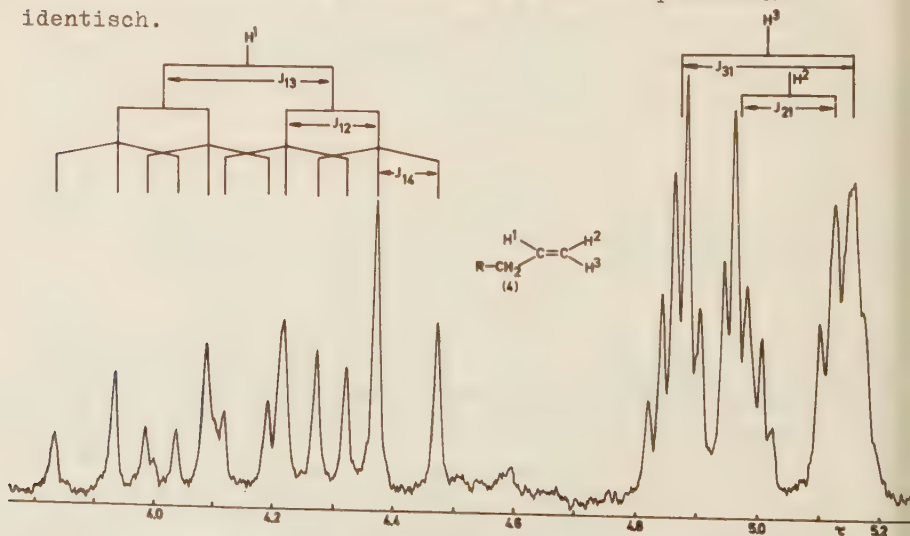


Abb. 7 NMR-Spektrum des Tetradecen-(1), Ausschnittbereich von 3 bis 6  $\tau$ ; verstärkt und 5-fach gedehnt.

### 1-Olefin-AuCl-Komplexe (Abb. 9 und 10)

Beim Vergleich der Olefinspektren mit den zugehörigen Komplexspektren lassen sich geringfügige Verschiebungen der Protonensignale von  $H^1$  und  $H^2$  und eine Verlagerung des Signals von  $H^3$  um 0.2 bis 0.3 $\tau$  nach höherem Feld feststellen. Die Kopplungskonstante  $J_{12}$  nimmt um etwa 1 Hz im Komplexspektrum ab.

Auffallend ist die unterschiedliche Verschiebung der Protonen  $H^2$  und  $H^3$ . Um dies zu erklären, gehen wir von den Vorstellungen von A.A.Bothner-By und C.Naar Colin aus. Die Autoren begründen die verschiedene Lage von  $H^2$  und  $H^3$  im Olefinspektrum mit dem Vorhandensein eines Feldeffektes des elektrischen Dipolmoments, das, vom Alkylrest verursacht, in Richtung  $H^2$  zeigt. Da  $H^2$  dadurch eine größere Abschirmung besitzt, liegt seine Resonanz bei höherem Feld.

H.W.Quinn et al. synthetisierten Silber-Komplexe von 1-Olefinen <sup>19)</sup> und beobachteten Verschiebungen der Olefinprotonensignale nach tieferem Feld. Am stärksten wird das Signal des Protons  $H^1$  (s. Bild S. 22), am wenigsten das von  $H^3$  in seiner Lage verändert. Sie nehmen an, daß das positive Zentralatom durch den Alkylrest aus der Ebene der olefinischen  $\pi$ -Elektronen gedrängt wird, und dadurch  $H^3$  besser als  $H^2$  durch die dative  $\pi$ -Bindung des Metalls abgeschirmt wird. Nach der Theorie von Bothner-By und Naar Colin wirkt der nun durch die d-Elektronen des Metalls hervorgerufene elektrische Feldeffekt mehr auf  $H^3$  als auf  $H^2$ .  $H^3$  kommt daher bei höherem Feld zur Resonanz.

Bei unseren Goldkomplexen sind die relativen Lageveränderungen der Signale von  $H^2$  und  $H^3$  entsprechend der der Silberkomplexe, d.h.  $H^3$  liefert im Komplex ein Signal, das um 0.1 bis 0.2 $\tau$  höher liegt, als das von  $H^2$ .

Die Tatsache, daß die Differenz der Signallagen von  $H^3$  und  $H^2$  von Hexadecen-(1)-AuCl zum Octadecen-(1)-AuCl zunimmt, stimmt mit der Vorstellung überein, daß bei ansteigendem Raumbedarf des Alkylrestes R das Zentralatom



weiter aus der  $\pi$ -Elektronenebene des Olefins abgedrängt (Abb. 8) und  $H^3$  besser abgeschirmt wird.

Gerade umgekehrt als in den Silberkomplexen können wir jedoch für Goldkomplexe der 1-Olefine geringe Verschiebungen aller Olefinprotonensignale nach höherem Feld feststellen. Wir müssen daher annehmen, daß im Gegensatz zu den Silberkomplexen nun die Metall- $\pi$ -Bindung (back donation) vorherrschend ist.

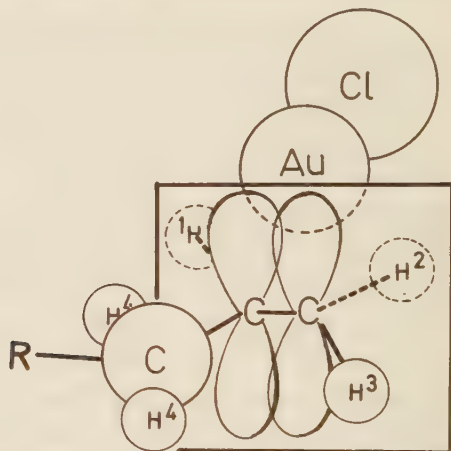


Abb. 8

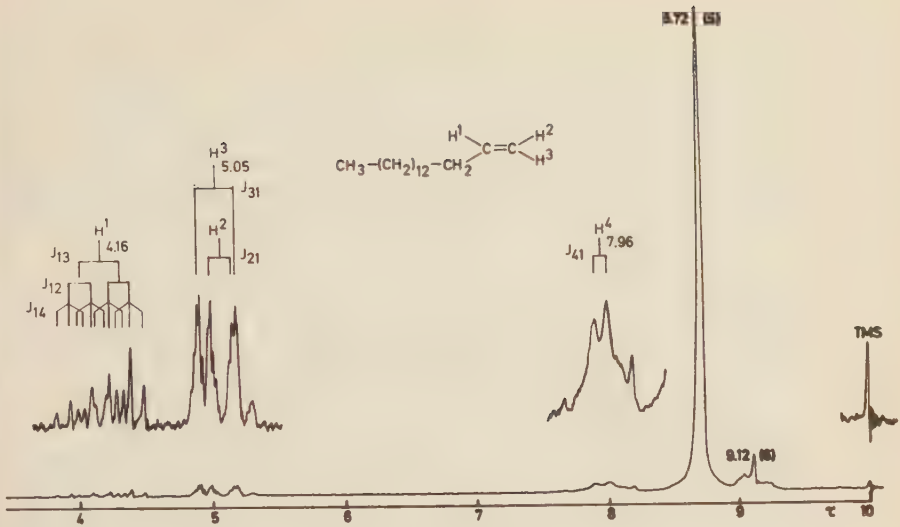
Schematische Darstellung eines 1-Olefin-AuCl-Komplex-Moleküls

n-Decatrien-(1.4.9)-Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Abb. 11)

Um eine eindeutige Zuordnung der komplexbildenden Doppelbindungen im n-Decatrien-(1.4.9)-Gold(I)-chlorid zu ermitteln, benützen wir wieder das H-Signal des Deuteriochloroforms als inneren Standard (vergl. Tab. 3).

Eine Auflösung der sehr komplizierten Kopplungen scheint uns hier nicht erforderlich, da die verschiedenen Protonensorten unterscheidbare Multipletts liefern. Das bei tiefstem Feld auftretende Multiplett des Komplexspektrums unterscheidet sich in Form und Lage praktisch nicht von dem des Olefinspektrums. Dagegen wird das den endständigen Olefinprotonen angehörende Multiplett deut-

a)



b)

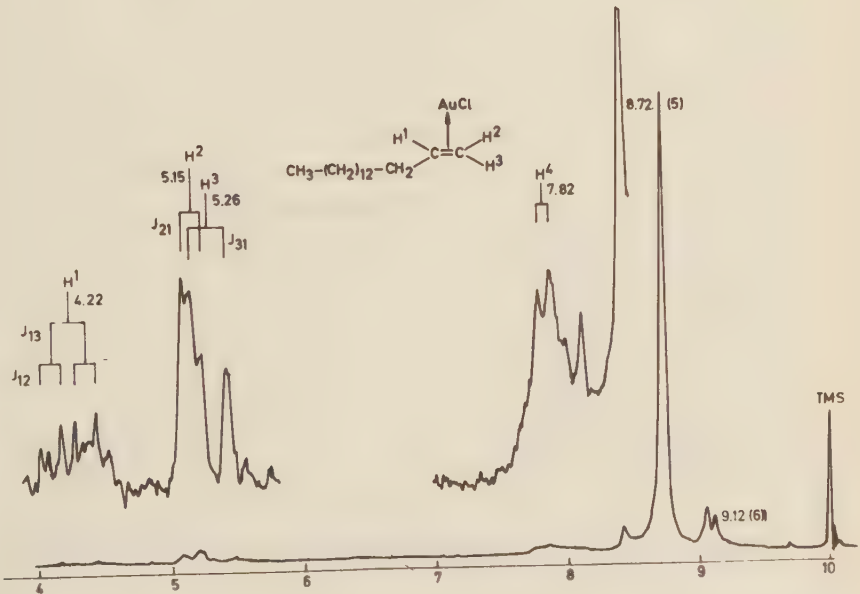
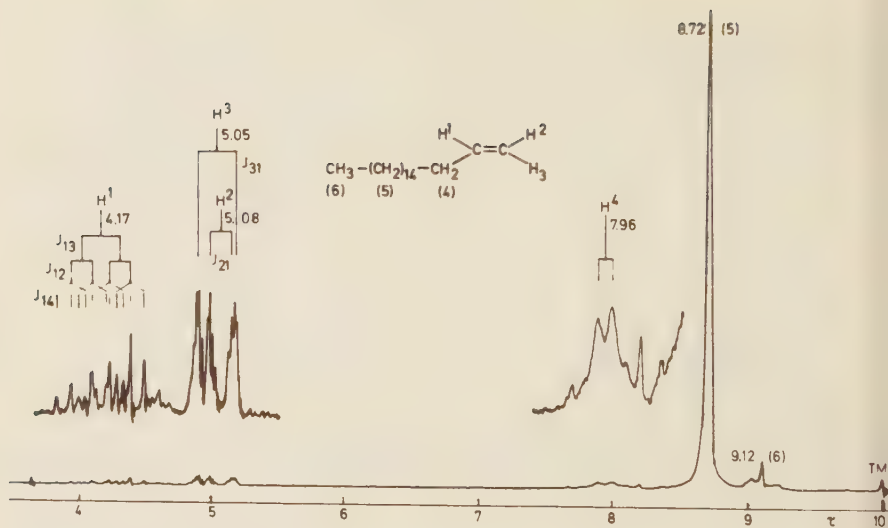


Abb. 9 a) NMR-Spektrum des Hexadecen-(1)  
b) NMR-Spektrum des Hexadecen-(1)-Gold(I)-chlorids

a)



b)

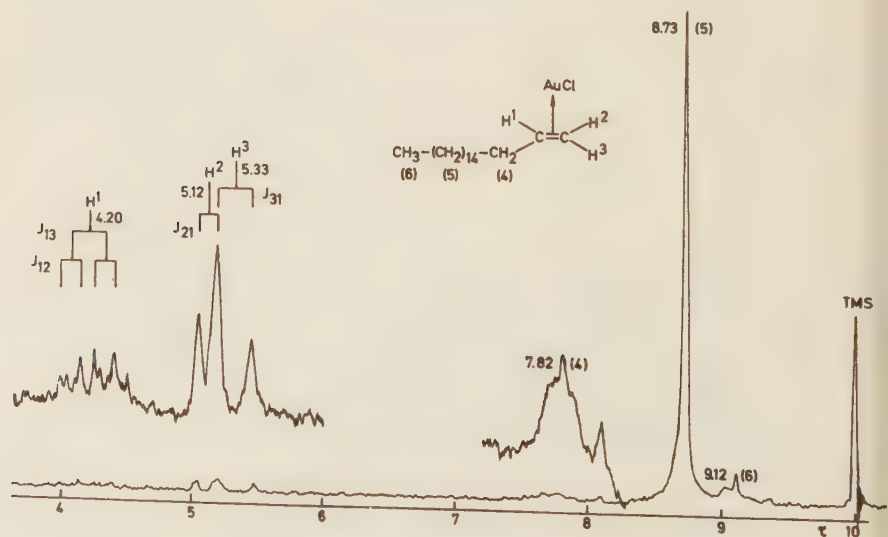


Abb. 10

a) NMR-Spektrum des Octadecen-(1)

b) NMR-Spektrum des Octadecen-(1)-Gold(I)-chlorids

lich nach höherem Feld verlagert, um ca 25 Hz. Die entsprechende Verschiebung der Methylenprotonensignale nach tieferem Feld läßt sich ebenso klar erkennen. Das Gold(I)-chlorid muß entsprechend der besseren Abschirmung der terminalen Protonen an den außenstehenden Doppelbindungen gebunden sein. Auch aus sterischen Gründen scheint es einleuchtend, daß die mittlere Doppelbindung unberührt bleibt.

#### NMR-Spektren von Komplexen mit Olefinliganden mit innenständiger Doppelbindung

Stabile Komplexe von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung konnten wir bis jetzt nicht erhalten. Die Existenz derartiger Verbindungen steht jedoch außer Zweifel <sup>25)</sup>. Isolierungsversuche am Octadecen-(9) haben nicht zum Erfolg geführt. Ließ man das Alken mehrere Stunden auf Gold(I)-chlorid bei Raumtemperatur einwirken, so bildete sich ein Goldspiegel. Wir führten deshalb die Reaktion bei etwa 0° und mit Olefinunterschuß durch, um dann vor Eintritt der Goldausscheidung mit Hilfe der Protonenresonanz das Vorhandensein eines Komplexes in Deuterochloroformlösung nachzuweisen. Es zeigte sich eine Verschiebung der Olefinprotonensignale nach höherem Feld um 19 Hz und eine Wanderung der nachbarständigen Methylenprotonensignale um 21 Hz, ebenfalls nach höherem Feld (vergl. Tab. 3). Es läßt sich daraus folgern, daß die Reduktion des Gold(I)-chlorids über eine Komplexstufe verläuft.



## 2. Die Infrarot-Spektren

Die Aufnahme von IR-Spektren der Gold(I)-chlorid-Komplexe gelingt bei cyclischen Liganden ab Cyclohepten, bei offenkettigen Liganden ab Hexadecen-(1), während die 1:2-Addukte der Oligoolefine schon vom Hexadien ab stabil genug sind.

Charakteristisch für Olefin-Metall-Bindungen sind Verschiebungen der C=C-Valenzschwingung nach niedrigeren Wellenzahlen, was einer Abschwächung des Doppelbindungscharakters entspricht <sup>11)</sup>.

Nach E.O.Fischer und H.Werner <sup>34)</sup> ist das Ausmaß der Erniedrigung der C=C-Valenzfrequenz ein Hinweis für die Bindungsstärke zwischen Olefin und Zentralatom. Je mehr die Wellenzahl absinkt, desto stärker ist diese Bindung und umso stabiler ist meistens der Komplex.

Während bei Silber-Olefin-Komplexen <sup>35)</sup> eine Verschiebung dieser Bande um nur 60 bis 70  $\text{cm}^{-1}$  eintritt, wird sie bei Gold(I)-chlorid-Komplexen um etwa 120 bis 140  $\text{cm}^{-1}$  verlagert. Damit liegt die Verringerung der C=C-Schwingungsfrequenz durch Komplexbildung mit Gold(I)-chlorid in der gleichen Größenordnung, wie bei den meisten anderen Olefinkomplexen von Übergangsmetallen, obwohl diese im allgemeinen wesentlich stabiler sind als Gold(I)-chlorid-Komplexe.

Bei Goldchlorid-Olefin-Komplexen darf also die Größe der C=C-Valenzschwingungsfrequenzänderung nicht als sicheres Stabilitätskriterium angesehen werden, wahrscheinlich weil Goldchlorid chlorierend auf Olefine einwirkt.



### 3.2.1. Die IR-Spektren von Komplexen mit cyclischen Olefinliganden

#### Cyclo-Monoolefine

Tab. 4 C=C-Valenzschwingung in Cyclenen und ihren Au(I)-Komplexen (letztere als KBr-Preßlinge)

|                               | Olefin ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Komplex ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Cyclohepten                   | 1651 <sup>36)</sup>         | 1526                         |
| cis-Cycloocten <sup>37)</sup> | 1648 <sup>38)</sup>         | 1512                         |
| tr.-Cyclodecen <sup>39)</sup> | 1657                        | 1532                         |

#### Cyclooligoolefine

Cyclooctadien-(1.5), das mit dem Gold(I)-chlorid einen 1:2-Komplex liefert, zeigt die charakteristische Verschiebung der C=C-Bande von 1665 <sup>40)</sup> nach  $1520 \text{ cm}^{-1}$ . Nach diesem Spektrum kann man Übereinstimmung mit der von A.J.Chalk isolierten Verbindung II <sup>2)</sup> feststellen, jedoch gibt er eine andere Summenformel für seine Substanz ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AuCl}_3$ ) an.

Nach unseren Ergebnissen kommt im Cyclooctadien-(1.5)-Gold(I)-chlorid-Komplex der chelatbildende Charakter des Olefins nicht zur Geltung. Da jede Doppelbindung mit einem Goldatom verbunden ist müssen die Metallatome in exo-Stellung stehen:



Nicht nur zweiwertige Metallionen, wie  $\text{Pt}^{2+}$  <sup>41)</sup> oder  $\text{Pd}^{2+}$  <sup>42)</sup>, sondern auch einwertige, nämlich  $\text{Ag}^+$  <sup>43)</sup> <sup>44)</sup> und

$\text{Rh}^+$  45) koordinieren dagegen zweifach mit Cyclooctadien-(1.5). Die Löslichkeit unseres 1:2-Komplexes in organischen Lösungsmitteln ist so gering, daß wir keine NMR-Spektren erhalten konnten.

Das 1:1-Addukt aus cis,trans-Cyclodecadien-(1.5) und Gold(I)-chlorid läßt im IR-Spektrum <sup>72)</sup> bei  $1544\text{ cm}^{-1}$  eine mittlere Bande erkennen, während im Olefin zwei kleinere Banden bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  (trans) und  $1644\text{ cm}^{-1}$  (cis) auftreten. Nur sehr schwach ist im Komplexspektrum die cis-Bande des Olefins noch ausgeprägt. Da aber die cis-CH-Wagging-Schwingung des Liganden bei  $703\text{ cm}^{-1}$  bei der Komplexbildung bestehen bleibt, kann man schließen, daß bevorzugt die trans-Doppelbindung mit dem Metall reagiert hat.

Im IR-Spektrum des Norbornadiens liegt die scharfe Doppelbindungsbande außerordentlich tief nämlich bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  46). Sie ist beim Komplex  $\text{C}_7\text{H}_8\text{AuCl}$  nahezu völlig verschwunden. Dafür erscheint eine neue Bande bei  $1434\text{ cm}^{-1}$ . Aus diesem Befund folgt eine symmetrische Beteiligung der beiden Doppelbindungen an der Komplexbildung. Der entsprechende Kupfer(I)-Komplex <sup>24)</sup> liefert eine Bande bei  $1473\text{ cm}^{-1}$ . Hier läßt sich aber noch eine weitere Bande bei  $1563\text{ cm}^{-1}$  der nicht koordinierten zweiten Doppelbindung zuordnen. Im IR-Spektrum des Kupfer(I)-bromid-1:2-Adduktes findet G.N.Schrauzer nur noch eine Resonanz bei  $1456\text{ cm}^{-1}$  24) 47).

Das Spektrum des Dicyclopentadiens zeigt drei Signale bei  $1570$ ,  $1610$  und  $1634\text{ cm}^{-1}$ . Davon ist im Spektrum des Komplexes nur noch die Bande von  $1610\text{ cm}^{-1}$  enthalten; als neue Absorption erscheint im Komplex ein Signal bei  $1460\text{ cm}^{-1}$ . In Übereinstimmung mit den Erscheinungen bei den NMR-Spektren geht auch hieraus hervor, daß nur eine Doppelbindung des Olefins mit dem Gold in Beziehung getreten ist. In dem von G.N.Schrauzer synthetisierten Dicyclopentadien-CuCl tritt die  $\pi\text{-C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $1458\text{ cm}^{-1}$  auf 24).

Die Komplexe aus cis, trans, trans- und all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9), die gleiche Zusammensetzung besitzen, können mit Hilfe der IR-Spektren eindeutig als zwei verschiedene Substanzen erkannt werden. Die cis,trans,trans-Form zeigt eine breite neue Bande bei  $1525\text{ cm}^{-1}$ ; die trans-CH-Wagging-Bande des Kohlenwasserstoffs bei  $950\text{ cm}^{-1}$  ist im Komplex verschwunden, die cis-CH-Wagging-Bande bei  $705\text{ cm}^{-1}$  sehr stark geschwächt. Es werden also im Komplex beide trans-Doppelbindungen zum Metall eine Beziehung aufgenommen haben. Der all-trans-Komplex zeigt eine C=C-Valenzschwingung bei  $1622\text{ cm}^{-1}$  und seine C=C-Komplexbande liegt bei  $1528\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Die IR-Spektren von Komplexen mit offenkettigen Olefinliganden

Aus der Tabelle 5 läßt sich entnehmen, daß alle Komplexspektren die charakteristischen Verschiebungen der C=C-Valenzschwingung um  $115$  bis  $130\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Die Waggingschwingung der endständigen Methylengruppierung im Olefin wird durch die Angliederung des Goldatoms immer geschwächt. Die Waggingschwingung des C-Atoms 2 erfährt allgemein im Komplex eine Verstärkung.

Im n-Decatrien-(1.4.9) ist deutlich ein Anteil der C=C-Valenzschwingung erhalten, da eine Doppelbindung von der Komplexbildung unberührt bleibt.

Tab. 5      Wichtige Banden in den Spektren von Hexadecen-(1) (a), Octadecen-(1) (b), Hexadien-(1.4) (c), Hexadien-(1.5) (d), trans-Decatrien-(1.4.9) (e) und ihren Gold(I)-chlorid-Komplexen (a' - d')  
(Die Komplexe wurden als KBr-Preßlinge vermessen)

| Olefin | C=C-<br>Valenz   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub><br>Gerüst | H <sub>2</sub> C=C<br>wagg. | trans<br>HC=CH<br>wagg. | HC=C<br>wagg. |
|--------|------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------|
| a      | 1640 m           | 720 m                                     | 909 s                       |                         | 987 m         |
| a'     | 1640 w<br>1525 m | 716 s                                     | 908 w                       |                         | 984 s         |
| b      | 1640 m           | 718 m                                     | 908 s                       |                         | 987 m         |
| b'     | 1640 w<br>1525 m | 716 s                                     | 907 m                       |                         | 982 s         |
| c      | 1636 m           |                                           | 912 s                       | 966 s                   | 991 m         |
| c'     | 1630 w<br>1519 m |                                           | 904 w                       | 932 s                   | 982 s         |
| d      | 1645 m           |                                           | 909 s                       |                         | 988 s         |
| d'     | 1515 m           | 765 s ?                                   | 906 m                       |                         | 985 s         |
| e      | 1640 s           |                                           | 910 s                       | 967 m                   | 989 m         |
| e'     | 1638 m<br>1517 m | 734 m ?                                   | 915 m                       | 966 s                   | 992 s         |

### Die Beständigkeit der Komplexe

Alle von uns dargestellten Komplexverbindungen aus Olefinen und Gold(I)chlorid besitzen eine sehr begrenzte Lebensdauer. Ihre Empfindlichkeit wächst rasch bei zunehmender Temperatur; häufig erweisen sie sich bei Zimmertemperatur schon als so zersetzlich, daß keine Untersuchungen mehr durchgeführt werden können. Gegen Licht und Sauerstoff konnten wir keine spezifische Empfindlichkeit feststellen, wie sie Chalk <sup>2)</sup> bei einem Teil seiner Verbindungen angibt.

Wegen der Zersetzlichkeit unserer Verbindungen mußten besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Darstellung und Isolierung der Produkte geschahen im allgemeinen unter Stickstoff, um beim Arbeiten unter 0° ein Kondensieren von Feuchtigkeit zu vermeiden. Die Anwesenheit von Wasser fördert die Disproportionierung des Gold(I)-Ions in Gold(III) und me-

tallisches Gold.

Die Zersetzung der farblosen kristallinen Substanzen äußert sich in einer anfänglichen Graufärbung, die über Braun- oder Grünfärbung zur Ausscheidung von metallischem Gold führt. In Lösung beobachtet man die gleichen Verfärbungen, wobei jedoch das Metall oft in kolloidaler Form auftritt, so daß die Lösung in der Durchsicht tief violett und in der Aufsicht braungelb erscheint.

Die Beständigkeit der Verbindung steht dem Augenschein nach im Zusammenhang mit den Siedepunkten der eingesetzten Olefine. Die Grenze der Handhabbarkeit (z.B. Einwiegen zur Analyse) liegt bei cyclischen Liganden etwa bei Cyclohexen, bei 1-Olefinen etwa beim Dodecen und hängt natürlich auch vom Reinheitszustand der Substanzen ab. Häufig tritt bereits bei Raumtemperatur sehr rasche Zersetzung ein, die unter Umständen zur Verpuffung oder Selbstentzündung führen kann.

Eine bei Komplexverbindungen seltene Erscheinung zeigt sich beim Octen-(1)- und Decen-(1)-Gold(I)-chlorid. Sie schmelzen beim Auftauen bei etwa 0° und sind also bei Raumtemperatur flüssig. Die Zersetzung verläuft dann innerhalb weniger Minuten. Auch Silbernitrat bildet mit Propen und Buten-(1) zersetzliche, bei Raumtemperatur flüssige Komplexe <sup>20)</sup>.

---

Zu Tab. 6: <sup>+) Cyclopentadien bildet mit Silberperchlorat, einem sehr guten Komplexbildner, ein farbloses, kristallines Addukt, das explosiv ist <sup>48)</sup>.</sup>

Tab. 6      Gegenüberstellung von Siedepunkten der Komplex-  
liganden und Beständigkeit sowie Zersetzungs-  
bereiche der Komplexe

| Olefin                               | Sdp.<br>°C/760 | Komplex<br>en:Au | Beständigk.<br>bei 20° | Zers.P.<br>°C |
|--------------------------------------|----------------|------------------|------------------------|---------------|
| Cyclopenten                          | 45             | 1:1              | ca. 15 Min.            | 55-60         |
| Cyclohexen                           | 83.3           | 1:1              | ca. 15 Min.            | 60            |
| Cyclohepten                          | 114-115        | 1:1              | ca. 30 Min.            | 93-98         |
| cis-Cycloocten                       | 145-146        | 1:1              | ca. 1 Std.             | 93-96         |
| trans-Cyclodecen                     | 194-195        | 1:1              | einige Stdn.           | 90-93         |
| Cyclopentadien                       | 40             | 1:1              | keine                  | ca. 0         |
| Cyclooctadien-(1.5)                  | 150.8          | 1:2              | einige Stdn.           | 110-114       |
| Cyclodecadien-(1.5)                  | 74-78/20       | 1:1              | " "                    | 73- 74        |
| c.t.t.-Cyclododeca-<br>trien-(1.5.9) | 96/10          | 1:2              | " "                    | 102-103       |
| all-t.-Cyclododeca-<br>trien-(1.5.9) | F.P. 34        | 1:2              | " "                    | 98-100        |
| Norbornadien                         | 89.5           | 1:1<br>1:2       | " "                    | 75- 78        |
| Dicyclopentadien                     | 170            | 1:1              | ca. 2 Tage             | 90- 95        |
| Octen-(1)                            | 122            | 1:1              | keine                  | unter 0       |
| Decen-(1)                            | 170.3          | 1:1              | keine                  | ca. 0         |
| Dodecen-(1)                          | 213.7          | 1:1              | ca. 60 Min.            | 23- 24        |
| Tetradecen-(1)                       | 246            | 1:1              | einige Stdn.           | 33- 35        |
| Hexadecen-(1)                        | 155/15         | 1:1              | ca. 12 Stdn.           | 43- 45        |
| Octadecen-(1)                        | 179/15         | 1:1              | ca. 2 Tage             | 49- 51        |
| Hexadien-(1.4)                       | 66             | 1:2              | einige Stdn.           | ab 50         |
| Hexadien-(1.5)                       | 60             | 1:2              | einige Stdn.           | ab 50         |
| tr.-Decatrien-(1.4.9)                | 69-70/18       | 1:2              | einige Tage            | 58- 60        |



## 5.0.

## Reaktionen der Komplexe

### 5.1. Die Zersetzungsreaktion

Bei der Zersetzung von Olefin-Gold(I)-chlorid-Komplexen in organischen Lösungsmitteln oder in trockener Form treten Chlorierungsprodukte der Olefine auf. Der Zerfall des festen Substanzpulvers verläuft häufig stark exotherm. Chlorwasserstoff, vermutlich aus einer Nebenreaktion stammend, konnte qualitativ immer nachgewiesen werden.

Über die genaue Untersuchung der Chlorierungsreaktionen wird in einer Arbeit von K.Nowak <sup>13)</sup> ausführlich berichtet.

### 5.2. Die reduktive Spaltung

Läßt man Reduktionsmittel, wie Hydrazin oder arsenige Säure auf die Komplexe einwirken, so werden die olefinischen Liganden unter Reduktion des Goldes zum Metall wieder abgespalten. Es konnte damit gezeigt werden, daß das Olefin nur eine  $\pi$ -Bindung eingegangen ist. Ferner kann die Reaktion zur quantitativen gravimetrischen Goldbestimmung verwendet werden.

### 5.3. Umsetzung mit Cyclopentadienyl-Natrium

In der Absicht eine Cyclopentadien-Gold(I)-cyclopentadienyl darzustellen, eine Reaktion, die mit vielen anderen Zentralatomen verwirklicht worden ist <sup>49) 50)</sup>, haben wir bei tiefer Temperatur hergestelltes Cyclopentadien-AuCl mit Cyclopentadienyl-Natrium umgesetzt. Dabei entstand eine äußerst unbeständige Substanz, deren hoher Goldgehalt von 73 % darauf hindeutete, daß eine metallorganische Verbindung, Cyclopentadienyl-Gold(I), entstanden ist. Daß die Bildung dieser Substanz unabhängig von eingesetzten Olefin-Gold-Komplex ist, bildet ein weiteres Argument für diese Vermutung. Nähere Untersuchungen über dieses Problem werden zur Zeit noch durchgeführt <sup>51)</sup>.

#### IV. Olefinkomplexe aus Gold(III)-chlorid

##### 0. Darstellung

##### 1. Mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser

H.Dietl <sup>4)</sup> berichtet über einen gelben Komplex der Zusammensetzung  $(C_8H_{11-13} \cdot AuCl_2)_n$ , den er durch Schütteln von Cyclooctadien-(1.5) mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure erhielt. Bei der Reduktion mit Methanol/Natronlauge <sup>52)</sup> erhielt er die olefinische Komponente wieder zurück.

Wir versuchten zunächst, seine Ergebnisse zu bestätigen und ferner Beweismaterial für den strukturellen Aufbau des Moleküls zu finden. Die Verwendung von Olefinüber- oder -unterschluß, bezogen auf die eingesetzte Goldchlorwasserstoffsäure, brachte keine Veränderung der Analyseergebnisse. Die Reaktionszeit konnten wir noch verkürzen, indem wir das Gemisch in einer hochtourigen, exzentrisch gelagerten Rotationsschüttelmaschine ca. 30 Sekunden lang intensiv schüttelten.

Beim Vermischen von Goldchlorwasserstoffsäure mit Olefinen in Ätherlösung konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Schließlich führte auch die Umsetzung anderer cyclischer Diolefine, nämlich Norbornadien und Dicyclopentadien, zu derartigen Verbindungen. Die Analysen waren nicht reproduzierbar, sie schwankten vielmehr aus zunächst unerkannten Gründen zwischen den Zusammensetzungen  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$  und  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$  ( $en$  = Olefin). Beim Schütteln von cyclischen Monoolefinen bzw. offenkettigen Olefinen mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure erhielten wir keine derartigen gelben Komplexverbindungen.

Läßt man die trockenen, gelben Substanzen bei Raumtemperatur, oder suspendiert in unpolaren Lösungsmitteln, wie Tetracalorkohlenstoff oder Petroläther stehen, so wandeln sie sich im Verlauf mehrerer Stunden in einheitliche

farblose Stoffe um. NMR- und IR-Spektren lieferten zusammen mit den analytischen Ergebnissen den Beweis, daß die Gold(I)-chlorid-Komplexe der entsprechenden Olefine entstanden waren.

Diese farblosen Gold-(I)-chlorid-Komplexe konnten auch erhalten werden beim Versuch, die gelben Verbindungen in Methanol oder Äthanol umzukristallisieren. Nach dem Abkühlen der nur schwach gelben Lösungen entstanden sehr schöne farblose Kristalle.

Weiter ließ sich bei der Bestimmung der Schmelzpunkte zunächst ein Hellerwerden der Farbe feststellen, bis die Proben unter Abdestillieren von Flüssigkeit zur Goldausscheidung führten.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen in nahezu allen organischen Lösungsmitteln waren viele der üblichen Untersuchungsmöglichkeiten, wie Molekulargewichtsbestimmung, Aufnahme von Spektren usw. nicht anwendbar.

## 1.2.0. Aus Gold(III)-chlorid

### 1.2.1. In Chloroform

Verwendet man Gold(III)-chlorid zur Herstellung von Olefinkomplexen, so gewinnt man einen wesentlichen Vorteil, nämlich die freie Wahl der Reaktionstemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln. Da nun das Olefin gelöst vorliegt, verläuft die Reaktion vergleichbar gut mit der Herstellung von Gold(I)-chlorid-Komplexen in Äther.

Gold(III)-chlorid ist in Chloroform schwerlöslich. Dennoch läuft die Reaktion zwischen  $-70$  und  $+10^{\circ}$  in etwa 30 Minuten ab und führt zu analysenreinen Produkten in sehr guten Ausbeuten.

Ein wesentlicher Erfolg der Verwendung von Gold(III)-chlorid statt Goldchlorwasserstoffsäure ist, daß sich damit auch cyclische und kettenförmige Monoolefine zu gelben Komplexverbindungen umsetzen. Neben den drei genannten erhielten wir auf diese Weise ähnliche Substanzen aus allen

in die Untersuchung einbezogenen Olefinen, nämlich cis-Buten-(2) <sup>13)</sup>, Decen-(5) <sup>25)</sup>, Octadecen-(1), cis-Cycloocten, Cyclodecen und Norbornen <sup>13)</sup>.

Die Analysen der isolierbaren Substanzen schwankten zwischen den bereits erwähnten Grenzen  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$  bis  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$ .

Bei der Untersuchung der Mutterlaugen wurden immer Chlorierungsprodukte gefunden. Auch bei sehr tiefen Temperaturen (ca  $-60^\circ$ ) wurden Chlorkohlenwasserstoffe im Filtrat gaschromatographisch nachgewiesen. Dies bedeutete, daß, da keine teilweise Zersetzung des Komplexes bis zur Abscheidung von Gold eingetreten war, während der Reaktion eine partielle Reduktion des Gold(III)-chlorids eingetreten sein mußte.

#### In unpolaren Lösungsmitteln

Setzt man die Olefine mit Gold(III)-chlorid in unpolaren Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther um, so erhält man bei tiefen Temperaturen praktisch keine Reaktion. Bei Raumtemperatur beobachtet man eine allmähliche Veränderung des violettroten Gold(III)-chlorids. Die Farbe wechselt nach ca. zwei bis drei Stunden in einen Brauntönen (beim Norbornadien und Dicyclopentadien beobachtet), der sich im Verlauf eines Tages immer weiter aufhellt. Schließlich wird das Produkt nahezu farblos (hellgrau). Es entsteht also keine gelbe Substanz. Das Olefin wirkt somit unmittelbar reduktiv auf Gold(III)-chlorid in einer Oberflächenreaktion ein. Das dabei entstehende Gold(I)-chlorid wird von überschüssig vorhandenem Olefin in der bereits bekannten Weise komplex aufgenommen.

Unterbricht man diesen Vorgang nach etwa drei Stunden, so erhält man ein braunes Produkt, das sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemisch aus Gold(III)-chlorid und Gold(I)-chlorid-Komplex erweist. Nach Aufnehmen dieses Gemisches in Äther und kurzem Rühren wird - bei Verwen-

dung von Norbornadien - eine einheitliche, orangefarbene Verbindung der Zusammensetzung  $C_7H_8 \cdot Au_2Cl_4$  isoliert.

Dies bestätigt wieder unsere Annahme eines primären Reduktionsschrittes bei der Entstehung der gelben Komplexe, die also ein Addukt von Gold(III)-chlorid an den farblosen Gold(I)-Komplex darstellen:



Diese Reaktion ließ sich erwartungsgemäß auch durch Einwirkung von Gold(III)-chlorid auf den isolierten Gold(I)-chlorid-Komplex in Äther verwirklichen.

### 1.2.3. In Äther

Gibt man Äther auf Gold(III)-chlorid, so entsteht in einer exothermen Reaktion ein Gold(III)-chlorid-Ätherat <sup>53)</sup>, das sich häufig in Form einer schmierigen Masse abscheidet. Eine klare ätherische Gold(III)-chlorid-Lösung läßt sich erzielen, wenn man in auf  $-20^\circ$  gekühlten absoluten Äther in kleinen Anteilen Gold(III)-chlorid unter Rühren einträgt. Tropft man nun langsam Olefin oder Olefin/Ätherlösung zu, so erhält man in einer Fällungsreaktion gelbe Niederschläge. Verwendet man Olefin im Unterschuß, so resultiert ein orangefarbener Komplex  $en \cdot Au_2Cl_4$ , gibt man Olefin im Verhältnis 3: zu, entsteht eine zitronengelbe Verbindung  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$ , und läßt man schließlich mit einem großen Überschuß an Olefin reagieren, so findet man eine hellgelbe Verbindung der Zusammensetzung  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$ .

Eine Komplexreihe dieser Art konnte beim Norbornadien reproduzierbar verifiziert werden. Zwar beobachtet man bei der Umsetzung anderer Olefine (Cyclodecen, Dicyclopentadien oder Cyclooctadien-(1.5) entsprechende Farbunterschiede der Substanzen mit hohem oder geringem Olefingehalt, jedoch



reicht die Stabilität der Produkte nicht aus, um sie in herkömmlicher Weise einer analytischen Verbrennung zu unterziehen.

Nur beim Norbornadien ist es auch möglich, bei  $-20$  bis  $-30^{\circ}$  zu arbeiten. Bei anderen Olefinen (auch offenkettigen) sind noch tiefere Temperaturen ( $-40$  bis  $-60^{\circ}$ ) zur Herstellung der Komplexe erforderlich. Bei  $-20$  bis  $-30^{\circ}$  erhält man mit Dicyclopentadien, Cyclodecen und Octadecen-(1) grüne, kristalline, isolierbare Verbindungen, die sich jedoch rasch (bei Raumtemperatur) zersetzen. Die grüne Farbe rührt vom Blau des kolloidalen Goldes her, das sich mit dem Gelb des reinen Komplexes mischt. Die Vermutung, es könnte sich um Gold(II)-Verbindungen handeln, wurde durch Elektronenspinresonanzuntersuchungen nicht bestätigt. Zu dieser Vermutung wurden wir durch eine Arbeit von J. Waters und H. Gray <sup>54)</sup> veranlaßt, die durch Reduktion eines roten Gold(III)-chelatkompleses mit  $[(n-C_4H_9)_4N]BH_4$  einen hellgrünen, stark sauerstoffempfindlichen, paramagnetischen Gold(II)-chelatkomples erhalten hatten. Weitere Gold(II)-Komplexe sind noch nicht bekannt.

#### 4. In anderen Lösungsmitteln

Aus einer Reihe von Versuchen mit anderen Lösungsmitteln bzw. mit Lösungsmittelgemischen ist die Umsetzung in Alkoholen erwähnenswert. Gold(III)-chlorid ist in Methanol oder Äthanol gut löslich. Wenn auch nach einiger Zeit bei Raumtemperatur die reduzierende Wirkung der Alkohole störend zur Geltung kommt, so kann man doch bei raschem Arbeiten eine Umsetzung von Olefinen mit Gold(III)-chlorid erreichen. Mit Norbornadien erhielten wir bei  $-30^{\circ}$  in einer Fällungsreaktion (ca. 30 Sekunden vergehen bis zum Eintritt der Kristallisation) gelbe kristalline Nadeln in quantitativer Ausbeute mit der Zusammensetzung  $(C_7H_8)_3 \cdot Au_2Cl_4$ . Andere Olefine bilden entweder farblose Niederschläge (wie Cyclooctadien-(1.5) oder Cycloocten) oder bewirken nach einiger Zeit,



daß sich die gelbe Lösung aufhellt (teilweise bis zur Entfärbung), ohne daß Komplex ausfällt (Cyclohexen, Cyclo-decen, Octadecen-(1)). In allen diesen Fällen werden Gold(I)-chlorid-Komplexe gebildet, die in den letztgenannten Beispielen wegen der verhältnismäßig guten Löslichkeiten nicht ausfallen.

## 2.0. Der Lösungsmittleinfluß

Es ist bemerkenswert, daß durch das Lösungsmittel die Reaktion stark beeinflußt wird.

Wahrscheinlich hängt dieser Einfluß mit der Löslichkeit des  $\text{AuCl}_3$  und damit mit der Polarität des Lösungsmittels zusammen (vergl. Tab. 7, 1. Zeile).

In unpolaren Lösungsmitteln ist Gold(III)-chlorid unlöslich. Es tritt infolgedessen nur eine sehr langsame Reduktion von Gold(III) ein. Isolierbar ist nur der Gold(I)-chlorid-Komplex des Olefins, gegebenenfalls im Gemisch mit unverändertem Gold(III)-chlorid.

Löst sich das Gold(III)-chlorid nur schlecht im verwendeten Solvens (z.B. Chloroform), so entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute gelbe Komplexe mit hohem Olefingehalt.

Bei mäßiger Löslichkeit des Gold(III)-chlorids (Äther) gelingt es beim Norbornadien, je nach Menge zugefügten Olefins die verschiedenen Komplextypen gezielt darzustellen.

Ist Gold(III)-chlorid im Solvens gut löslich (Methanol oder Äthanol), so verläuft die Reduktion des Gold(III) rasch und es können nur die verhältnismäßig stabilen gelben Komplexe der bicyclischen Diolefine gefaßt werden, während aus Cyclooctadien-(1.5) und den Monoolefinen nur die Endprodukte der gesamten Umsetzung, die Gold(I)-chlorid-Komplexe entstehen.

Man sieht daraus, daß auch die Struktur des Liganden die Bildung der gelben Komplexe beeinflußt.

Die folgende Aufstellung soll die Zusammenhänge noch einmal veranschaulichen.

Tab. 7      Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Olefinen  
in verschiedenen Lösungsmitteln

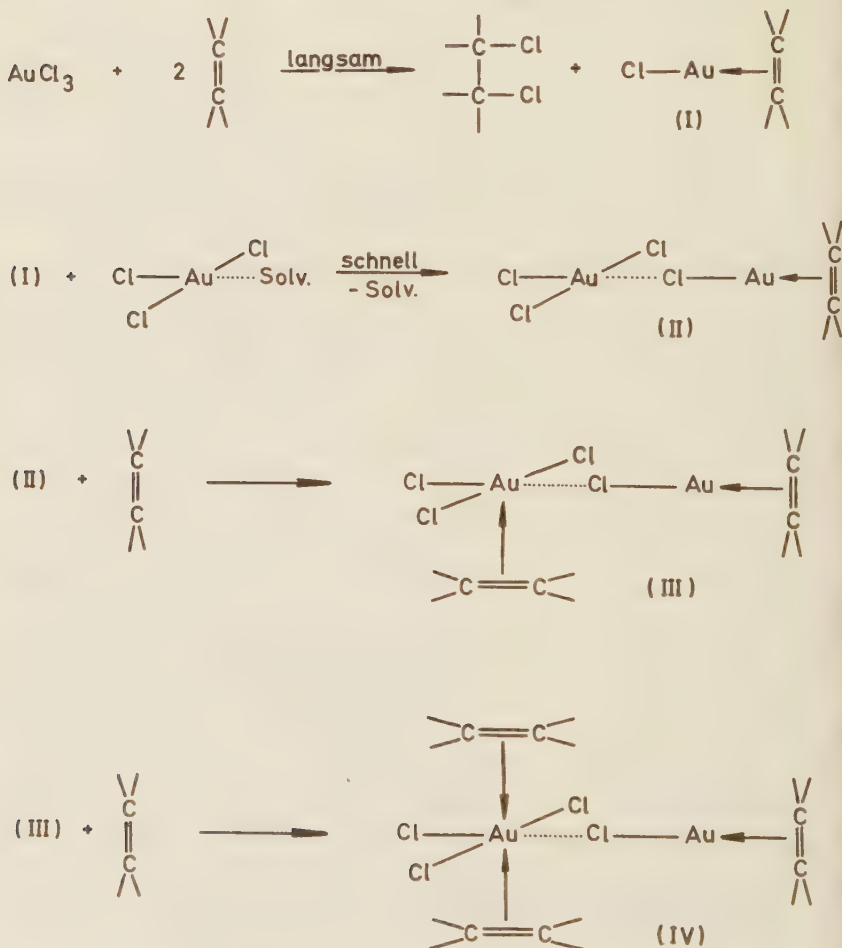
|                                    | $\text{CCl}_4$                                           | $\text{CHCl}_3$                     | Äther                                                                                                                  | Alkohol                             |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{AuCl}_3$                    | unlöslich                                                | schwer-<br>löslich                  | mäßig<br>löslich                                                                                                       | gut<br>löslich                      |
| Norbornadien                       | $\text{en} \cdot \text{AuCl} + \text{AuCl}_3$            | $\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$<br>$\text{en}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$<br>$\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ |
| Dicyclopentadien                   | $\text{en} \cdot \text{AuCl} + \text{AuCl}_3$            | $\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$<br>$\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$                                        | $\text{en}_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ |
| Cyclooctadien-(1.5) <sup>+) </sup> | $\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_2 + \text{AuCl}_3$ | $\text{en}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$                                                                                    | $\text{en}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$ |
| Cycloocten                         |                                                          | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$                                                                                    | $\text{en} \cdot \text{AuCl}$       |
| Cyclodecen                         |                                                          | $\text{en}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$                                                                                    | $\text{en} \cdot \text{AuCl}$       |
| Hexadecen-(1)                      |                                                          | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$                                                                                    | $\text{en} \cdot \text{AuCl}$       |
| Octadecen-(1)                      |                                                          | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$ | $\text{en}_x\text{Au}_2\text{Cl}_4$                                                                                    | $\text{en} \cdot \text{AuCl}$       |

(Die mit x indizierten Formeln konnten wegen der hohen Instabilität der Substanzen nicht mit Analysen belegt werden).

<sup>+)</sup>  Cyclooctadien-(1.5) bildet nur einen gelben Komplex, nämlich  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

### 3.0. Die Struktur der Komplexe

Nach den Ergebnissen der vorangegangenen Versuche läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Gold(III)-chlorid wirkt auf das Olefin zunächst chlorierend ein. Dabei entsteht Gold(I)-chlorid, das unmittelbar von weiterem Alken komplex gebunden wird (I).

Da der erste Reaktionsschritt langsam verläuft, tritt in polaren Lösungsmitteln, also wenn Gold(III)-chlorid etwas löslich ist, nur gelber Komplex auf ( II, III oder IV ). Welcher von den drei aufgeführten Komplextypen gebildet wird, hängt von der Menge des zugefügten Olefins ab. Wir können die Substanzen III und IV nur durch die analytische Zusammensetzung und die Farbe unterscheiden. III kann daher auch als 1:1-Gemisch aus II und IV diskutiert werden. Im Mikroskop erscheint III einheitlich.

Wir sind der Meinung, daß das zweite und dritte Olefinmolekül an das planare Tetrachlorgoldion angelagert wird, obwohl sich dadurch die Koordinationszahl am Gold(III) auf 5 bzw. 6 erhöht, ein Umstand, der zunächst Zweifel erwecken mag. Da wir jedoch niemals eine Erhöhung der Koordinationszahl am Gold(I) beobachten konnten (nicht einmal mit Cyclooctadien-(1.5)), halten wir die mehrfache Addition von Olefinmolekülen an das Gold(I)-ion für sehr unwahrscheinlich.

Die Koordinationszahlen 5 und 6 sind in anderen Gold(III)-Komplexen bereits bekannt <sup>55) 56)</sup>. An rein anorganischen Verbindungen konnten N.Elliott und L.Pauling <sup>57)</sup> die sechsfache Koordination des Gold(III) durch röntgenographische Analyse erhärten. C.F.Weick und F.Basolo <sup>58)</sup> syntetisierten einen Aminkomplex des dreiwertigen Goldes mit pseudo-octaedrischer Struktur.

Mischkomplexe, die Gold(III) und Gold(I) im Verhältnis 1:1 enthalten, sind ebenfalls bekannt <sup>59)</sup>.

Eine Stützung der vorgeschlagenen Formeln II - IV durch Molekulargewichtsbestimmungen ist leider wegen der zu geringen Löslichkeit und der Instabilität der Substanzen nicht möglich.

#### 4.0. Die Kernresonanzspektren

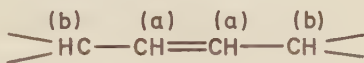
Die NMR-Spektren der verschiedenen Mischkomplexe haben nur wenig Aussagewert. Es läßt sich aus Ihnen entnehmen, daß die Olefine mit dem Metall durch eine Bindung verknüpft sind. Geringfügige Verschiebungen der Olefinprotonensignale und teilweise deutliche Verlagerungen der zur Doppelbindung benachbarten Methylenprotonensignale weisen auf diese Tatsache hin. Die verschiedene Bindung der einzelnen Liganden an Gold(I) bzw. Gold(III) läßt sich jedoch keinesfalls aus den Spektren entnehmen. Wahrscheinlich ist auch hier ein schnelles Dissoziationsgleichgewicht dafür verantwortlich, daß die Olefinprotonen der verschiedenen Liganden eines Komplexmoleküls ein gemittelttes Resonanzsignal liefern.

Da die Löslichkeit dieser Verbindungen häufig wesentlich schlechter als die von Gold(I)-Komplexen, und andererseits die Beständigkeit der Verbindungen bedeutend geringer ist, sind gute Spektren nur mit großen Schwierigkeiten zu erzielen.

Das Vorliegen von reinen  $\pi$ -Komplexen wird weiterhin durch Umsatz ihrer Lösungen mit Pentadeuteropyridin bewiesen. Man findet dann in den Spektren nur die Signale der reinen Olefine. Pyridin bildet mit Gold(I) und Gold(III) schwerlösliche Komplexverbindungen <sup>13)</sup> 60), wobei eine Stickstoff-Gold-Bindung ausgebildet wird. Die Olefine lassen sich somit mit Pyridin aus den Komplexen verdrängen.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man mit Dimethylsulfoxid. Man erhält aus den gelben Komplexen und Dimethylsulfoxid sehr stabile gelbe Lösungen, in deren NMR-Spektren sich aber immer nur das reine Olefin erkennen läßt. Demzufolge tritt also auch hier eine Umkomplexierung ein.

Tab. 8 Die NMR-Spektren von Olefinen ( $\nu_o$ ), ihren Gold(I)-Komplexen ( $\nu_{k1}$ ) und ihren Mischkomplexen ( $\nu_{k2}$ )



| Protonen (a)     |          |            |                 |            |                 |
|------------------|----------|------------|-----------------|------------|-----------------|
|                  | $\nu_o$  | $\nu_{k1}$ | $\Delta_{o-k1}$ | $\nu_{k2}$ | $\Delta_{o-k2}$ |
| Cycloocten       | 4.38 M 2 | 4.63 M 2   | 0.25            | 4.30 M 2   | 0.08            |
| Cyclodecen       | 4.52 M 2 | 4.75 M 2   | 0.22            | 4.70 M 2   | 0.17            |
| Norbornadien     | 3.27 T 4 | 3.40 T 4   | 0.13            | 3.32 M 4   | 0.05            |
| Dicyclopentadien | 4.07 M 2 | 4.32 M 4   | 0.25            | 4.30 M     | 0.23            |
|                  | 4.54 S 2 | 4.40 S     | -0.14           | 4.40 M     | -0.14           |
| Protonen (b)     |          |            |                 |            |                 |
|                  | $\nu_o$  | $\nu_{k1}$ | $\Delta_{o-k1}$ | $\nu_{k2}$ | $\Delta_{o-k2}$ |
| Cycloocten       | 7.84 M 4 | 7.57 M 4   | -0.27           | 7.56 M 4   | -0.28           |
| Cyclodecen       | 7.95 M 4 | 7.64 M 4   | -0.31           | 7.20 M 4   | -0.75           |
| Norbornadien     | 6.44 M 2 | 6.15 M 2   | -0.29           | 5.97 M 2   | -0.47           |
| Dicyclopentadien | 7.16 M - | 6.75 M -   | -0.41           | 6.75 M -   | -0.41           |

(Abkürzungen: S = Singulett, T = Triplett, M = Multiplett)

Die Angaben über die Mischkomplexe beziehen sich bei Norbornadien und Dicyclopentadien auf die Komplex-typen  $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , beim Cyclodecen auf  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und beim Cycloocten auf  $\text{en}_x \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  (der Farbe nach handelt es sich um  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ).

Wegen der geringen Aussagekraft der gemessenen NMR-Spektren verzichteten wir auf die Aufnahme der weiteren, sehr instabilen Verbindungen.



## 5.0. Die Infrarot-Spektren

Nur vom (Norbornadien) $_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ - und (Dicyclopentadien) $_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex konnten wir IR-Spektren aufnehmen. Der gelbe Komplex des Cyclooctadien-(1.5) wurde bereits von H.Dietl <sup>4)</sup> vermessen.

Der Norbornadien-Komplex zeigt noch eine Absorption bei  $1549 \text{ cm}^{-1}$  (Olefin-C=C-Valenz bei  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ), was beweist, daß noch freie olefinische Doppelbindungen vorhanden sein müssen. Im Gegensatz dazu besitzt der Gold(I)-Komplex keine freie C=C-Bindung mehr und entsprechend findet man in seinem Spektrum auch keine Bande in diesem Bereich (vgl. S. 30). In beiden Komplexspektren läßt sich nun eine nach tieferen Wellenzahlen verschobene Bande der Komplex-C=C-Valenzschwingung zuordnen (Gold(I)-Komplex:  $1434 \text{ cm}^{-1}$ ; Mischkomplex:  $1423 \text{ cm}^{-1}$ ). Während man im NMR-Spektrum keine Differenz der verschiedenen Olefinprotonen im gelben Komplex beobachten konnte, drücken sich in den IR-Spektren des gelben und des farblosen Komplexes die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Liganden aus.

Das Spektrum des Dicyclopentadien-Mischkomplexes unterscheidet sich von dem des Gold(I)-Komplexes nur wenig. Beide absorbieren bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , was auf eine unbeeinträchtigte Doppelbindung hinweist. Ferner ist wie im  $\text{AuCl}$ -Komplex eine Bande bei  $1460 \text{ cm}^{-1}$  auszumachen.

Auf Grund der NMR- und IR-Spektren von Gold(I)- und Gold(III)/(I)-Komplex leiten wir ab, daß die Olefine in beiden Komplexen gleichartig gebunden sind. Das Dicyclopentadien muß auch im Mischkomplex über die dem Norbornenteil des Moleküls angehörende Doppelbindung mit den Zentralatomen verbunden sein.

Aus dem IR-Spektrum des Cyclooctadien-(1.5)-Mischkomplexes kann ebenfalls eine Verlagerung der C=C-Valenzschwingung von  $1650 \text{ cm}^{-1}$  um  $135 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1515 \text{ cm}^{-1}$ , wie beim Gold(I)-Komplex entnommen werden.

# Die Spektren im fernen Infrarot

In neuerer Zeit haben Spektralaufnahmen im fernen Infrarot (FIR) gewisse zusätzliche Aussagen über die Struktur von Olefin-Metallkomplexen ermöglicht.

Besonders geeignet ist diese Methode zum Nachweis von Metall-Halogen-Metall-Bindungen. So haben D.M.Adams, M.Goldstein und E.F.Mooney <sup>73)</sup> eine Absorption bei  $174\text{ cm}^{-1}$  der Pd-Cl-Pd bzw. Cl-Pd-Cl-Brücke im  $\text{PdCl}_2$ , J.Powell und B.L.Shaw <sup>74)</sup> eine Frequenz bei  $244\text{ cm}^{-1}$  der Rh-Cl-Rh-Brücke in Komplexen zugeordnet.

Aus diesem Grunde haben wir die FIR-Spektren von Gold(III)-chlorid, Gold(I)-chlorid und einiger ihrer Komplexe aufgenommen <sup>+) .</sup>

Tab. 9    FIR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Nujol von Gold(III)-chlorid, Gold(I)-chlorid und den Komplexen  
 (Cyclooctadien-(1.5))<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>    (A)  
 (Norbornadien)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>    (B)  
 (Dicyclopentadien)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>    (C)  
 Norbornadien·AuCl    (D)

| AuCl <sub>3</sub> | (A)   | (B)   | (C)   | (D)   | AuCl  |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 57 s              |       |       |       |       | 66 s  |
| 80 s              |       | 75 w  | 72 w  |       |       |
|                   | 99 w  | 94 w  | 95 w  | 93 s  |       |
|                   |       |       |       | 114 m | 111 s |
| 137 s             | 141 s | 144 s | 143 s |       |       |
| 144 s             | 175 w |       |       | 175 w |       |
|                   | 257 m |       |       | 248 m |       |
| 310 s             |       | 325 w |       |       |       |
| 370 s             | 364 s | 364 s | 360 s | 330 s | 332 s |
|                   | 450 m | 485 w | 487 m |       |       |
|                   |       | 500 m |       | 502 m |       |
|                   | 580 m |       |       |       |       |
|                   |       | 549 w | 555 s |       |       |
|                   |       | 573 m |       | 575 m |       |
|                   | 620 m |       |       |       |       |

Da bei schwereren Atomen die Frequenzen nach niedrigeren Werten verschoben werden, kann die Doppelschwingung  $137/144 \text{ cm}^{-1}$  im festen Gold(III)-chlorid der Au-Cl-Au-Brücke zugeordnet werden. Im gleichen Frequenzbereich absorbieren auch die Komplexe A bis C, nicht aber D und AuCl, sodaß man hierin eine Bestätigung der auf Seite 44 angenommenen Konstitutionen der Mischkomplexe sehen darf.

---

+ ) Wir danken Herrn Dozent Dr.H.P.Fritz und Herrn Dr.K.Schwarzhaus, Technische Hochschule München, bestens für diese Aufnahmen.

## 0. Die Beständigkeit der Komplexe

Über die Beständigkeit der Mischkomplexe lassen sich keine präzisen allgemeinen Angaben machen, da sie sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. Norbornadien bildet die stabilsten Substanzen unter den von uns gewählten Beispielen. Erst nach einigen Stunden beobachtet man bei Zimmertemperatur eine allmähliche Umwandlung in den farblosen Gold(I)-chlorid-Komplex. Mit Cyclooctadien-(1.5) und Dicyclopentadien gelingt es häufig, vergleichbar stabile Proben zu erhalten; mit allen anderen Olefinen aber entstehen wesentlich empfindlichere Substanzen, die manchmal spontan verpuffen, wenn man sie kurze Zeit bei Raumtemperatur hält.

Die Ursache kann in der katalytischen Wirkung von Spuren von Verunreinigungen oder in einem etwaigen geringfügigen Feuchtigkeitsgehalt gesucht werden. Das Gold(III)-Ion ist ein starkes Oxydationsmittel und kann daher aus verschiedensten Ursachen zu metallischem Gold reduziert werden. Es ließ sich feststellen, daß die spontane Zersetzung von einem Punkt aus zündet.

Die angegebenen Zersetzungspunkte bzw. -bereiche wurden mit frisch hergestellten Proben im Schmelzpunktsröhrchen ermittelt.

## 1. Reaktionen der Komplexe

### 1. Die Zersetzungsreaktion

Wie schon bei Gold(I)-chlorid-Komplexen erwähnt, verläuft auch der Zerfall der Mischkomplexe unter Chlorierung der Olefinkomponente und Reduktion des Goldes. Eine genaue Beschreibung der Vorgänge wird die bereits zitierte Arbeit von K. Nowak <sup>13)</sup> enthalten.

An einem Beispiel wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen angestellt, nämlich bei der Zersetzung des (Norbornadien)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Komplexes, wobei wir zu folgenden Ergebnissen kamen:

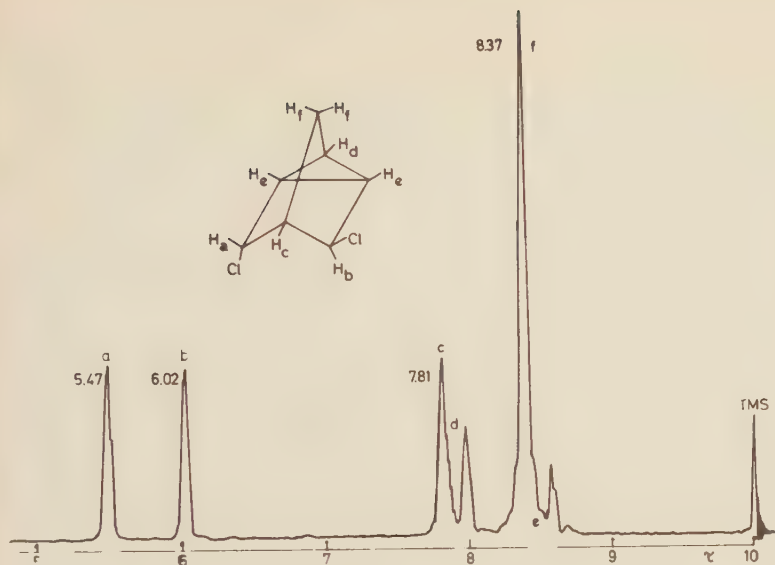
1. Die Reaktion verläuft immer über die Stufe des einwertigen Goldes. Es läßt sich der Gold(I)-chlorid-Komplex reproduzierbar abfangen.
2. Als Reaktionsprodukte konnten bei der Zersetzung bis zum metallischen Gold identifiziert werden:
  - a) 35 - 45 % cis,exo-(3.5)-Dichlor-nortricyclen
  - b) 40 - 50 % trans-(3.5)-Dichlor-nortricyclen
  - c) 5 - 10 % 6.7-Dichlor-norbornen
  - d) 1 - 5 % vermutlich ungesättigte monochlorierte Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Die Isolierung gelang mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie. Zur Identifizierung dienten IR-, NMR-Spektren, Analysen und die Mischchromatographie mit Vergleichssubstanzen.

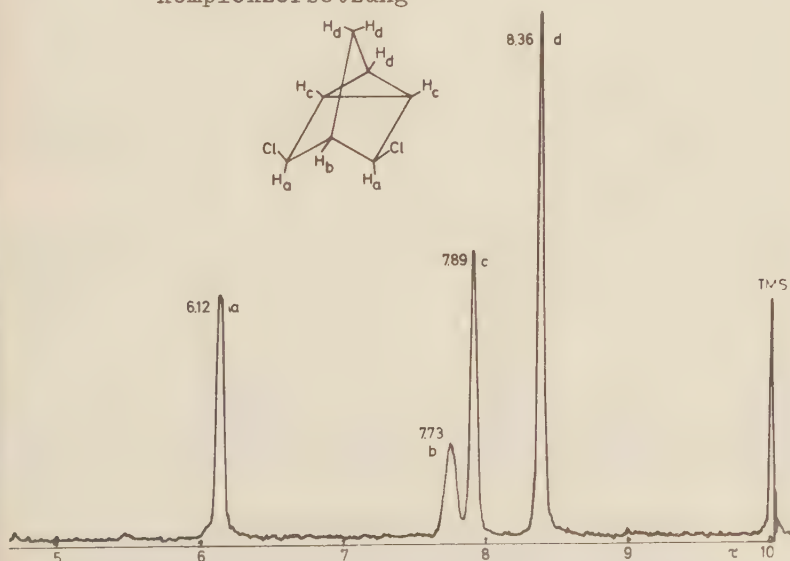
Aus Norbornadien erhält man nach R.P.Arganbright und W.F.Yates <sup>61)</sup> durch Umsetzung mit elementarem Chlor die genannten Produkte als Mittelfraktion neben einem niedriger- und einem höhersiedenden Anteil.

Bei einer eingehenden Literatursuche ließen sich die NMR-Spektren der Substanzen a) bis c) nicht auffinden. Reichhaltiges Material über andere substituierte <sup>62)</sup>, insbesondere aber chlorierte <sup>63)</sup> <sup>64)</sup> <sup>65)</sup> Norbornadien- und Norbornenderivate ermöglichte jedoch die Zuordnung der erhaltenen Spektren (Abb. 12 bis 14).

Auch durch die IR-Spektren werden die Nortricyclenderivate charakterisiert. Die von Arganbright und Yates angegebene Bande bei 12.2 bis 12.4  $\mu$ , eine Gerüstschwingung des Nortricyclensystems, tritt auch nach unseren



**Abb. 12** NMR-Spektrum des trans-(3.5)-Dichlor-nortri-cyclens; synthetisiert nach <sup>61)</sup>, bzw. aus der Komplexzersetzung



**Abb. 13** NMR-Spektrum des cis,exo-(3.5)-Dichlor-nortri-cyclens; isoliert aus den Zersetzungsprodukten des Komplexes



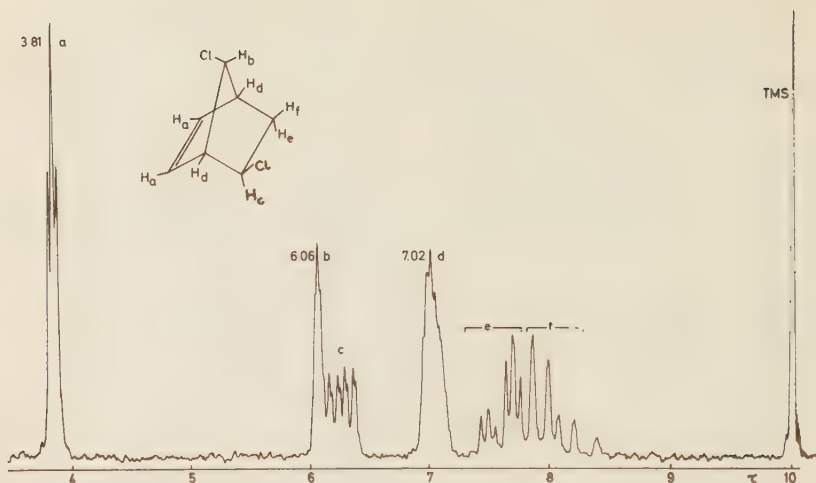


Abb. 14 NMR-Spektrum des 6.7-Dichlor-norbornens;  
isoliert aus der Komplexzersetzung

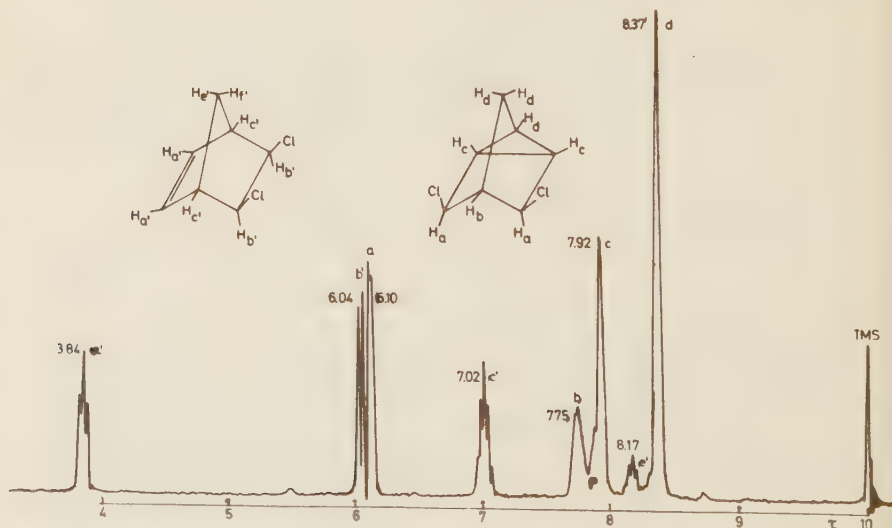


Abb. 15 NMR-Spektrum eines Gemisches aus cis,exo-  
(5.6)-Dichlor-norbornen und cis,exo-(3.5)-  
Dichlor-nortricyclen; dargestellt nach <sup>61)</sup>

## Beobachtungen auf.

Um weiteres Vergleichsmaterial für die Identifizierung der Produkte zu erhalten, bromierten wir Norbornadien <sup>66)</sup> <sup>67)</sup>. Die Reaktion verläuft der Chlorierung sehr ähnlich. Es entstehen die isomeren Dibrom-nortricyclene und 6.7-Dibrom-norbornen. Wir erhielten entsprechende NMR-Spektren von Gemischen. Da sich die NMR-Spektren der Bromderivate von denen der Chlorderivate nur unwesentlich unterscheiden, war es möglich, das cis,exo-(5.6)-Dichlor-norbornen mit Hilfe des bekannten Spektrums des Bromisomeren <sup>63)</sup> zu identifizieren (Abb. 15). Die übrigen Signale des Gemischspektrums sind mit dem aus der Komplexzersetzung erhaltenen Spektrum der Abb. 13 (cis,exo-(3.5)-Dichlor-nortricyclen) identisch.

Das IR-Spektrum der Dibrom-nortricyclene zeigt ebenfalls eine sehr charakteristische Bande bei  $12.3\mu$  <sup>68)</sup>. Wegen der außerordentlichen Giftigkeit der bromsubstituierten Verbindungen vermieden wir jedoch eine präparative Trennung der Gemische <sup>69)</sup>.

3. Die Chlorierungsreaktion im isolierten Komplex verläuft wesentlich einheitlicher als die Chlorierung des Olefins mit elementarem Chlor in  $\text{CCl}_4$  nach <sup>61)</sup>.

Neben dem cis,exo-(5.6)-Dichlor-norbornen treten noch zwei weitere Produkte bei der Olefinchlorierung in nennenswerten Mengen auf, die der niedriger- bzw. höher-siedenden Fraktion angehören. Sie wurden nicht näher untersucht.

4. Unwesentlich wird die Zersetzungsreaktion vom Lösungsmittel beeinflusst. Wir verwendeten Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform und konnten keine Unterschiede feststellen.

## Die Reduktion mit Hydrazin

Diese Reaktion wurde von uns zur gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmung des Goldes herangezogen. Das

Hydrazin wird nach J.Kolthoff <sup>70)</sup> bestimmt. Die Berechnungen ergaben bei der maßanalytischen Bestimmung formal zweiwertiges Gold. Da unsere Komplexe keine paramagnetischen Eigenschaften besitzen, können wir damit das Verhältnis von Gold(III) zu Gold(I) gleich 1:1 setzen.

Bei der Reduktion mit Hydrazin wird der Komplexligand als Olefin wieder in Freiheit gesetzt. Titriert man nämlich, ohne die vom Goldniederschlag abgetrennte Lösung vorher einzuengen, das überschüssige Hydrazin nach <sup>70)</sup> mit  $\text{KBrO}_3$  zurück, so wird das reduktiv abgespaltene Olefin ebenfalls erfaßt, da es Brom verbraucht.

### 7.3. Die Umsetzung mit Salzsäure

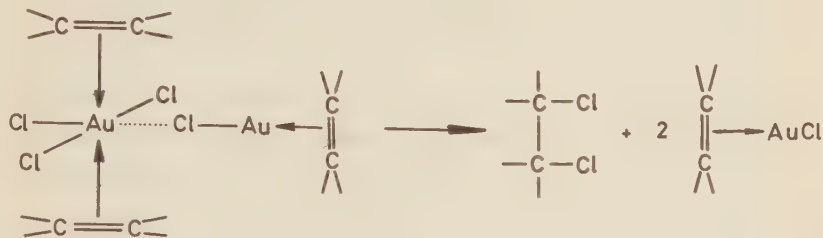
In mindestens halbkonzentrierter, gekühlter Salzsäure suspendiert, beobachtet man bei den Mischkomplexen, daß das feste Kristallgut allmählich farblos wird, während sich die Lösung kräftig gelb färbt. Es erfolgt eine Spaltung des Komplexes in mindestens zwei Bestandteile. In Lösung liegt Goldchlorwasserstoffsäure vor, Olefin kann am Geruch bei den  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ - und den  $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Typen wahrgenommen werden. Der farblose Körper besteht aus Olefin-Gold(I)-chlorid-Komplex. Die Umsetzung verläuft in folgender Weise:



Die hohe Chloridionen-Konzentration der Salzsäure stabilisiert das Gold(III)-chlorid als  $\text{AuCl}_4^-$ .

4. Die Umwandlung des gelben Komplexes in den farblosen Komplex

Der mehrfach beobachtete Übergang des gelben 3:2-Komplexes in eine farblose Verbindung läßt sich nun nach folgendem Reaktionsschema erklären:



Den primären Schritt der Zersetzung der gelben Verbindung bildet also die Entstehung des Gold(I)-chlorid-Komplexes unter Abgabe von Dichlor-Kohlenwasserstoffen. Der AuCl-Komplex zersetzt sich dann - meist langsamer - unter Ausscheidung von metallischem Gold weiter.

## V. Zusammenfassung

Die Reaktion von Gold(I)-chlorid mit cyclischen und bicyclischen Mono-, Di- und Triolefinen wurde untersucht. Man erhält Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{en} \cdot \text{AuCl}$  und  $\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_2$ . Die Umsetzung von offenkettigen Mono- und Oligoolefinen führt ebenfalls zu Substanzen der angegebenen allgemeinen Formeln.

Die Struktur der Verbindungen als  $\pi$ -Olefin-Gold(I)-chlorid-Komplexe konnte gesichert werden. Sie entspricht der von M.J.S.Dewar <sup>9)</sup> entwickelten Theorie über derartige Komplexbindungen.

Die Zersetzung der Komplexe in organischen Lösungsmitteln bzw. in Substanz liefert chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Olefine liefern mit Gold(III)-chlorid unter bestimmten Bedingungen orangefarbene bis hellgelbe Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

Strukturell charakterisiert diese Art von  $\pi$ -Komplexen ein anorganischer Kern aus Gold(III) und Gold(I) im Verhältnis 1:1. Bezüglich der Bindung der bis zu drei Olefinmolekeln wird ein Vorschlag begründet.

Bei der Zersetzung des Komplexes (Norbornadien)<sub>3</sub> ·  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  konnten zwei Dichlor-nortricyclene und 6.7-Dichlor-norbornen identifiziert werden.

## VI. Experimenteller Teil

### .0. Vorbemerkungen

Zur Durchführung von Umsetzungen, die Temperaturen unter  $0^{\circ}$  erforderten, wurden abgeschlossene Schlenkapparaturen verwendet. Die Reaktionsgefäße wurden dann mit Stickstoff gefüllt, um ein Einkondensieren von Feuchtigkeit zu vermeiden. Der Stickstoff war von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit.

Zum Filtrieren ließen wir uns Spezialfritten anfertigen, die es ermöglichten, durch Eintauchen in ein Kühlbad, bei tiefen Temperaturen abzusaugen und das Kristallgut im Stickstoffstrom, bei Anwendung einer geeigneten Waschlösung (Pentan oder Äther) im Vakuum zu trocknen.

Der Umgang mit Goldverbindungen erfordert ferner die Benützung von Glas- oder Porzellanspateln, da auf Metallgegenständen sofort metallisches Gold abgeschieden wird.

Die Verbrennungsanalysen liefern manchmal zu tiefe Goldwerte, weil die meisten Komplexverbindungen des Goldes beim Erwärmen zum Versprühen oder Verpuffen neigen. In einzelnen Fällen wurden daher in gesonderten Bestimmungen durch sehr vorsichtiges Erwärmen der Substanz im Tiegel, unter Umständen nach Befeuchten mit Tetrachlorkohlenstoff, die Proben zersetzt und das Metall nach Verglühen gewogen.



## 2.0. Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 2.1. Goldchlorwasserstoffsäure

Metallisches Gold wird in Königswasser aufgelöst, die Lösung auf dem Dampfbad eingeeengt und mehrmals mit konz. Salzsäure aufgenommen, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Durch Einengen der so erhaltenen orange-farbenen Lösung im Rotationsverdampfer bei  $70^{\circ}$  wird die Tetrachlorogoldsäure zur Kristallisation gebracht. Beim Abkühlen entsteht ein fester Kristallblock. Goldchlorwasserstoffsäure kristallisiert mit vier Kristallwasser ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.2. Gold(III)-chlorid

Goldchlorwasserstoffsäure wird auf ca.  $190^{\circ}$  im Chlorstrom etwa einen Tag lang erhitzt. Dabei wird  $\text{HCl}$  und Kristallwasser abgespalten. Durch Verlängerung der Reaktionszeit kann die Qualität des Produktes verbessert werden. Gold(III)-chlorid hat eine tiefe rotviolette Farbe und ist stark hygroskopisch. Es wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Für die vollständige Entwässerung gibt es keine genaue Kontrollmöglichkeit.

### 2.3. Gold(I)-chlorid <sup>14)</sup>

Im Chlorwasserstoffstrom wird trockenes Gold(III)-chlorid auf  $170$  bis  $180^{\circ}$  erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis mit Kaliumjodid-Lösung am Gasauslaß kein Chlor mehr nachweisbar ist. Bei einem Ansatz von  $50$  g Gold(III)-chlorid nimmt dieser Prozeß etwa zwei Tage in Anspruch. Gold(I)-chlorid neigt bei dieser Temperatur stark zur Disproportionierung. Durch häufiges Pulvern des festen Kristallkuchens kann die Gefahr der Bildung von metallischem Gold vermieden werden. Gold(I)-chlorid ist schwach gelb gefärbt, nicht kristallin. Es muß unter Stickstoff aufbewahrt werden.

## 2.4. Die Olefine

Die verwendeten Olefine waren mit Ausnahme von Octadecen-(9) und Cyclodecen, die wir nach bekannten Methoden selbst hergestellt haben, Handels- bzw. Versuchsprodukte. Insbesondere den Chem. Werken Hüls A.G. und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G. haben wir für die Überlassung der Olefine zu danken.

## 0.0. Darstellung der Gold(I)-chlorid-Olefin-Komplexe

### 0.1. In Äther

Gold(I)-chlorid wird in absol. Äther suspendiert und - gegebenenfalls nach Kühlung bis  $-20^{\circ}$  - unter Rühren dem Gemisch das Olefin in mindestens zweifachem Überschuß auf einmal zugegeben. Ein größerer Überschuß an Olefin schadet nicht. Nach kurzer Zeit tritt ein Verblassen des gelben Bodensatzes ein. Es entsteht ein farbloser, meist kristalliner Niederschlag, der spezifisch leichter als das Gold(I)-chlorid ist. Es läßt sich daher durch Unterbrechen des Rührens gut erkennen, ob noch unverbrauchtes Ausgangsmaterial vorhanden ist. Ist die Reaktion nicht ganz vollständig, so kann der entstandene Komplex auch vom  $\text{AuCl}$  abdekantiert werden.

Die Isolierung erfolgt im allgemeinen durch Filtration in einer Stickstoff-Fritte bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $+20^{\circ}$ . Die Substanzen werden dreimal mit kleinen Anteilen vorgekühlten Äthers gewaschen und im Vakuum bei 5-6 Torr zur Staubtrockne gebracht. Um maximale Ausbeuten zu erzielen, muß auch die Mutterlauge eingeengt und nochmals filtriert werden. Man erreicht so nahezu quantitative Ausbeuten. Die Proben fallen analysenrein an; sie können häufig nicht unzersetzt umkristallisiert werden.

### 3.0.2. In anderen Lösungsmitteln

Die Äthermethode läßt sich variieren, indem an Stelle des Äthers andere Lösungsmittel, wie Äthanol, Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt werden. Äther erwies sich jedoch wegen seines tiefen Siede- und Gefrierpunktes gegenüber diesen Lösungsmitteln als vorteilhafter.

Schließlich besteht auch die Möglichkeit, Gold(I)-chlorid ohne Lösungsmittel mit der flüssigen Olefinkomponente umzusetzen. Die Reaktion verläuft ebenso quantitativ, ihr Endpunkt ist aber schwieriger zu erkennen.

#### 3.1.0. Komplexe aus cyclischen Monoolefinen

##### 3.1.1. Cyclopenten

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)

0.4 g Cyclopenten (6 mMol)

30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: 2 Stdn./ -25°

Filtriertemperatur: -40°

Trocknungsbedingungen: 0°/12Torr/20 Min.

Farbloses Kristallpulver, Zers.P.: 55-60°

|                   |                          |                           |          |
|-------------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| 7.100 mg Substanz | 4.791 mg CO <sub>2</sub> | 1.490 mg H <sub>2</sub> O | 4.740 mg |
|                   |                          |                           | Asche    |

|                                            |              |        |          |
|--------------------------------------------|--------------|--------|----------|
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> AuCl (300.7) | Ber. C 19.97 | H 2.68 | Au 65.58 |
|--------------------------------------------|--------------|--------|----------|

|              |        |          |
|--------------|--------|----------|
| Gef. C 18.41 | H 2.35 | Au 66.76 |
|--------------|--------|----------|

##### 3.1.2. Cyclohexen

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)

0.5 g Cyclohexen (6.1 mMol)

30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: 2 Stdn./0°

Filtriertemperatur: ca. -10°

Trocknungsbedingungen:  $0^{\circ}/12$  Torr/10 Min.

Ausbeute: 630 mg (93%)

Farbloses Kristallpulver, Zers.P.:  $59-63^{\circ}$

5.561 mg Substanz    4.204 mg  $\text{CO}_2$     1.470 mg  $\text{H}_2\text{O}$     3.578 mg  
Asche

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{AuCl}$  (314.8)    Ber.    C 22.88    H 3.20    Au 62.46  
Gef.    C 20.63    H 2.96    Au 64.34

### 3.1.3. Cyclohepten

Ansatz:            0.5 g  $\text{AuCl}$  (2.15 mMol)  
                    0.6 g Cyclohepten (6.1 mMol)  
                    30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen:    2 Stdn./ $0^{\circ}$   
Filtriertemperatur:        ca.  $-10^{\circ}$   
Trocknungsbedingungen:    ca.  $0^{\circ}/12$  Torr/30 Min.

Ausbeute: 635 mg (90%)

Rechtwinkelige Stäbchen, Zers.P.:  $93-98^{\circ}$

12.390 mg Substanz    11.370 mg  $\text{CO}_2$     4.050 mg  $\text{H}_2\text{O}$     7.624 mg  
Asche

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{AuCl}$  (328.8)    Ber.    C 25.57    H 3.67    Au 59.97  
Gef.    C 24.82    H 3.63    Au 60.99

### 3.1.4. cis-Cycloocten

Ansatz:            0.5 g  $\text{AuCl}$  (2.15 mMol)  
                    0.6 g cis-Cycloocten (5.4 mMol)  
                    20 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen:     $10^{\circ}/40$  Min.  
Filtriertemperatur:         $20^{\circ}$   
Trocknungsbedingungen:     $20^{\circ}/5-6$  Torr/15 Min.

Ausbeute: 695 mg (94%)

Farblose, rechtwinkelige Plättchen, Zers.P.:  $93-96^{\circ}$

7.618 mg Substanz    7.665 mg  $\text{CO}_2$     2.710 mg  $\text{H}_2\text{O}$     4.426 mg  
Asche

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{AuCl}$  (342.8)    Ber.    C 28.02    H 4.12    Au 57.51  
Gef.    C 27.46    H 3.98    Au 58.10

### 3.1.5. trans-Cyclodecen

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
0.7 g trans-Cyclodecen (5.0 mMol)  
20 ccm absol Äther

Reaktionsbedingungen: 20 Min./10°  
Filtriertemperatur: 20°  
Trocknungsbedingungen: 20°/5-6 Torr/15 Min.

Ausbeute: 590 mg beim ersten Filtrieren, weitere 155 mg  
durch Einengen der Reaktionslösung.

Gesamtausbeute: 745 mg (94 %)

Farblose, lange Stäbchen, Zers.P.: 90-93°

Diese Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Aus der ätherischen Mutterlauge können durch Impfen mit Rohkristallen besonders schön kristallisierte Produkte erhalten werden.

Die beginnende Zersetzung nach etwa einer Stunde bei Raumtemperatur wird durch eine schwache Rosafärbung angezeigt.

|                                              |                           |                           |          |
|----------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| 11.755 mg Substanz                           | 13.900 mg CO <sub>2</sub> | 5.230 mg H <sub>2</sub> O | 6.273 mg |
|                                              |                           |                           | Asche    |
| C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> AuCl (370.9) | Ber. C 32.40              | H 4.86                    | Au 53.20 |
|                                              | Gef. C 32.27              | H 4.98                    | Au 53.06 |

### 3.2.0. Komplexe aus cyclischen Di- und Triolefinen

#### 3.2.1. Cyclopentadien

Frisch über eine Kolonne fraktioniertes destilliertes monomeres Cyclopentadien wird in drei- bis sechsfachem Überschuß bei -20° 2-3 Stunden mit 0.5 g AuCl gerührt. Der sich dabei bildende farblose Niederschlag wird bei -30° filtriert, mit vorgekühltem absol. Äther gewaschen und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden bei 5-6 Torr getrocknet.

Die im Trockeneis aufzubewahrende Substanz überdauert die für die CH-Analyse erforderliche Auftau- und Wägezeit nicht unzersetzt. Bei 20° verpufft das Pulver nach einigen Minuten.

### 3.2.2. Cyclooctadien-(1.5)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
0.5 g Cyclooctadien-(1.5) (4.6 mMol)  
30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: 20°/2 Stdn.  
Filtriertemperatur: 20°  
Trocknungsbedingungen: 20°/5-6 Torr/10-15 Min.

Ausbeute: 535 mg (87 %)  
Farbloses Kristallpulver, Zers.P.: 110-114°

Die Substanz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es konnte daher kein NMR-Spektrum erhalten werden.

10.380 mg Substanz    6.288 mg CO<sub>2</sub>    2.020 mg H<sub>2</sub>O    7.150 mg  
Asche

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (573.5)    Ber.    C 16.76    H 2.11    Au 68.78  
Gef.    C 16.53    H 2.18    Au 68.88

### 3.2.3. cis,trans-Cyclodecadien-(1.5)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
0.7 g cis,trans-Cyclodecadien-(1.5) (5 mMol)  
30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: 20°/15 Min.  
Filtriertemperatur: 20°  
Trocknungsbedingungen: 20°/5-6 Torr/20 Min.

Ausbeute: 760 mg (96 %)  
Farblose, rechtwinkelige Prismen, Zers.P.: 73-74°



5.192 mg Substanz    6.206 mg CO<sub>2</sub>    2.020 mg H<sub>2</sub>O    2.754 mg  
Asche  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>AuCl (368.8)    Ber.    C 32.56    H 4.37    Au 53.46  
Gef.    C 32.90    H 4.35    Au 53.04

3.2.4. cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)

Ansatz:            0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
                  0.8 g Olefin (5mMol)  
                  30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen:    20°/15 Min.

Filtriertemperatur:        20°

Trocknungsbedingungen:    20°/5-6 Torr/20 Min.

Ausbeute: 545 mg (81 %)

Farblose Kristallkörner, Zers.P.: 102-102°

Dieser Komplex ist für NMR-Aufnahmen zu wenig  
löslich in organischen Lösungsmitteln.

21.310 mg Substanz    18.005 mg CO<sub>2</sub>    5.580 mg H<sub>2</sub>O    13.210 mg  
Asche  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (627.5)    Ber.    C 22.97    H 2.89    Au 62.85  
Gef.    C 23.06    H 2.93    Au 61.99

3.2.5. all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)

Ansatz:            0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
                  0.8 g Olefin (5 mMol)  
                  30 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen:    20°/1 Std.

Filtriertemperatur:        20°

Trocknungsbedingungen:    20°/5-6 Torr/20 Min.

Schwach gelbliches Kristallpulver, Zers.P.: 98-100°

11.489 mg Substanz    9.520 mg CO<sub>2</sub>    2.960 mg H<sub>2</sub>O    7.105 mg  
Asche  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (627.5)    Gef.    C 22.61    H 2.79    Au 61.84

### 3.0. Komplexe aus bicyclischen Olefinen

### 3.1. Norbornadien

Beim Norbornadien gelingt es nur schwer, eine Substanz mit definierter Zusammensetzung zu erhalten. Die Analysenwerte schwanken zwischen  $C_7H_8AuCl$  und  $C_7H_8Au_2Cl_2$ .

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
0.9 g Norbornadien (10 mMol)  
20 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: 0<sup>o</sup>/1 Std.  
 Filtriertemperatur: 10<sup>o</sup>  
 Trocknungsbedingungen: 0-10<sup>o</sup>/5-6 Torr/20 Min.

Ausbeute: 645 mg (93 % bezogen auf das 1:1-Addukt)  
 Farblose schuppenförmige Plättchen, Zers.P.: 75-78°

Eine reine Verbindung wurde aus dem Filtrat isoliert. Da der Komplex gut in Äther löslich ist kann durch langsames Filtrieren mit wenig Äther eine konzentrierte Lösung erhalten werden, aus der spontan beim beginnenden Abdampfen des Äthers große Schuppen auskristallisieren.

10.394 mg Substanz    9.844 mg CO<sub>2</sub>    2.280 mg H<sub>2</sub>O    6.410 mg Asche

$C_7H_8AuCl$  (324.7) Ber. C 25.90 H 2.47 Au 60.61

$C_7H_8Au_2Cl_2$  (557.4) Ber. C 15.08 H 1.41 Au 70.76

Gef. C 25.85 H 2.45 Au 61.71

Die Reindarstellung des  $C_7H_8Au_2Cl_2$  ist nicht gelungen. Verwendet man zur Umsetzung einen Unterschuß von Olefin, so erhält man ein etwa hälftiges Gemisch aus 1:1- und 1:2-Addukt:

17.570 mg Substanz    12.853 mg CO<sub>2</sub>    3.063 mg H<sub>2</sub>O    11.453 mg Asche

4.861 mg Substanz    3.551 mg CO<sub>2</sub>    0.805 mg H<sub>2</sub>O    3.115 mg  
Asche

Gef. C 19.96 H 1.95 Au 65.20

Gef. C 19.93 H 1.85 Au 64.15

Die Substanzen sind in polaren organischen Solventien mäßig löslich. Sie sind bei Raumtemperatur ca. eine Stunde unzersetzt haltbar.

### 3.3.2. Dicyclopentadien

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
0.6 g Dicyclopentadien (4.9 mMol)  
20 ccm absol. Äther

Reaktionsbedingungen: , 20°/ca. 2 Stdn.  
Filtriertemperatur: 20°  
Trocknungsbedingungen: 20°/5-6 Torr/20 Min.

Ausbeute: 750 mg (96 %)  
Farbloses, kristallines Pulver, Zers.P.: 90-95°  
Molekulargewicht: 380 (kryoskop. in Bromoform)

Die Kristalle färben sich erst nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur violett. Sie sind löslich in Chloroform und Methylenchlorid.

8.014 mg Substanz 9.570 mg CO<sub>2</sub> 2.370 mg H<sub>2</sub>O 4.331 mg Asche

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>AuCl (365.7) Ber. C 32.84 H 3.54 Au 53.92  
Gef. C 32.59 H 3.31 Au 54.04

### 3.4.0. Komplexe aus offenkettigen Olefinen

#### Allgemeine Darstellung

Gold(I)-chlorid wird in 30 ccm absol. Äther bei der jeweils angegebenen Temperatur suspendiert und mit einem 3-4-fachen Überschuß an Olefin versetzt. Das schwach gelbe Gold(I)-chlorid geht dabei im Verlauf von 15 bis 20 Min. (mit Ausnahme des Octadecen-(1)) in Lösung. Die Lösung ist farblos. Nach einigen weiteren Minuten, besonders rasch beim Abkühlen, fällt der farblose, voluminöse Niederschlag kristallin aus. Die auf der Fritte gesammelte Substanz wird drei- bis viermal mit kleinen

Mengen (ca. 2 ccm) absolutem Äther gewaschen. Übertriebenes Auswaschen führt zur teilweisen Zerlegung des Komplexes! Die Substanzen werden bei 5-6 Torr nach den Einzelangaben getrocknet. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

### 3.4.1. Octadecen-(1)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
1.5 g Octadecen-(1) (6 mMol)

Reaktionsbedingungen: 20°/30 Min.  
Filtriertemperatur: 20°  
Trocknungsbedingungen: 20°/45 Min.  
Beständigkeit: etwa 2 Tage bei 20°, wochenlang im Tiefkühlfach.

Farbloses Kristallpulver, Zers.P.: 49-51°

Ausbeute: 965 mg (93 %)

Die Substanz ist etwas löslich in Chloroform, Aceton und Methanol.

4.000 mg Substanz 6.636 mg CO<sub>2</sub> 2.730 mg H<sub>2</sub>O

5.362 mg Substanz 2.168 mg Asche

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>AuCl (482.9) Ber. C 44.77 H 7.51 Au 40.65

Gef. C 45.27 H 7.64 Au 40.43

### 3.4.2. Hexadecen-(1)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
1.3 g Hexadecen-(1) (6 mMol)

Reaktionsbedingungen: 0°/30 Min.  
Filtriertemperatur: 0°  
Trocknungsbedingungen: 20°/30 Min.

Ausbeute: 875 mg (89 %)

Farbloses Kristallpulver, Zers.P.: 43-45°

Beständigkeit: ca. 10 Stdn. bei 20°, wochenlang  
im Tiefkühlfach.

Die Substanz zeigt merkliche Löslichkeit in Chloroform,  
Aceton, Alkohol und Äther.

6.348 mg Substanz 9.820 mg CO<sub>2</sub> 4.020 mg H<sub>2</sub>O 2.686 mg  
Asche

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>AuCl (456.9) Ber. C 42.04 H 7.05 Au 43.14  
Gef. C 42.21 H 7.09 Au 42.31

### 3.4.3. Tetradecen-(1)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
1.3 g Tetradecen-(1) (7 mMol)

Reaktionsbedingungen: 0°/30 Min.

Filtriertemperatur: 0°

Trocknungsbedingungen: 0°/30 Min.

Beständigkeit: Einige Stunden bei Raumtemperatur,  
ca. 1 Woche im Tiefkühlfach.

Farblose, etwas feucht aussehende Kristallmasse,  
Zers.P.: 33-35°

Die Löslichkeit in organischen Solventien ist gut,  
die Lösungen zeigen aber die Spuren der Zersetzung schon  
nach wenigen Minuten.

5.536 mg Substanz 8.091 mg CO<sub>2</sub> 3.330 mg H<sub>2</sub>O 2.323 mg  
Asche

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>AuCl (428.8) Ber. C 39.19 H 6.58 Au 45.94  
Gef. C 39.69 H 6.70 Au (41.76)

### 3.4.4. Dodecen-(1)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
1.3 g Dodecen-(1) (8 mMol)

Reaktionsbedingungen: -20°/20 Min.

Filtriertemperatur: -25°

Trocknungsbedingungen: 0°/20 Min.

Beständigkeit: 1-2 Stdn. bei 20°, mehrere Tage  
im Tiefkühlfach.

Farblose, feucht aussehende Kristallmasse, Zers.P.: 23-24°

Das Produkt löst sich in organischen Lösungsmitteln,  
es scheidet sich jedoch rasch Gold ab.

6.350 mg Substanz    8.236 mg CO<sub>2</sub>    3.380 mg H<sub>2</sub>O    3.174 mg  
Asche

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>AuCl (400.8)    Ber.    C 35.94    H 6.03    Au 49.14  
Gef.    C 35.40    H 5.96    Au 49.98

### 3.4.5. Decen-(1)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
1.25 g Decen-(1) (9 mMol)

Reaktionsbedingungen: -20°/20 Min.

Filtriertemperatur: -50°

Die erst bei -30° aus der Lösung kristallisierende Verbindung hat einen Schmelz- und Zersetzungspunkt, der etwa zwischen 0 und +10° liegt. Es läßt sich daher kein völlig trockenes Produkt isolieren. Der Versuch, eine Analyse des eben geschmolzenen Komplexes in einer Kapillare durchzuführen, erwies sich wegen der hohen Zersetzlichkeit der Flüssigkeit als undurchführbar.

### 3.4.6. Octen-(1)

Noch empfindlicher und ebenso bei Zimmertemperatur flüssig ist das Cycloocten-(1)-Gold(I)-chlorid. Arbeitet man bei -20°, so erhält man nach ca. 15 Min. eine farblose Lösung, aus der beim Abkühlen auf -40 bis -50° ein farbloser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Filtriert man bei -70°, so gelingt es aber nicht mehr, den Rückstand restlos vom Lösungsmittel zu befreien. Beim Herausnehmen einer Probe aus der Fritte schmilzt der Komplex unzersetzt innerhalb einer Minute und zersetzt sich unmittelbar anschließend unter Ausscheidung von feinen Goldflittern.



Eine Analyse konnte nicht erhalten werden.

Ganz analog bildet sich aus Octen-(2) ein ebenso instabiler Komplex. Es wurde keine nähere Untersuchung durchgeführt.

#### 3.4.7. Hexadien-(1.4)

Ansatz: 0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
 0.7 g Hexadien-(1.4) (9 mMol)

Reaktionsbedingungen: 0°/30 Min.  
 Filtriertemperatur: 20°  
 Trocknungsbedingungen: 20°/30 Min.

Beständigkeit: 1 Std. bei Raumtemperatur,  
 ca. 1 Woche im Tiefkühlfach

Ausbeute: 540 mg (92 %)  
 Farbloses Pulver, Zers. ab 50°. Zu beobachten ist ein rasches Dunkeln unter geringfügigem Sintern, kein Schmelzen, keine deutliche Goldausscheidung.

Der Komplex ist schlecht löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln, so daß kein NMR-Spektrum erhalten werden konnte.

|                                                                        |                          |                           |                |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| 10.115 mg Substanz                                                     | 4.741 mg CO <sub>2</sub> | 1.630 mg H <sub>2</sub> O | 7.308 mg Asche |
| C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (547.0) | Ber. C 13.16             | H 1.84                    | Au 72.05       |
|                                                                        | Gef. C 12.79             | H 1.80                    | Au 72.26       |

#### 3.4.8. Hexadien-(1.5)

Ansatz: wie Hexadien-(1.4)

Reaktionsbedingungen: 0°/2 Stdn.  
 Filtriertemperatur: 20°  
 Trocknungsbedingungen: 20°/30 Min.

Beständigkeit: einige Stdn. bei 20°, etwa  
 1 Woche im Tiefkühlfach.

Farbloses Pulver, Zers. ab ca. 50°, Beobachtungen wie bei Hexadien-(1.4)

Auch Hexadien-(1.5) bildet einen für NMR-Untersuchungen zu schlecht löslichen Komplex.

10.631 mg Substanz    4.779 mg CO<sub>2</sub>    1.360 mg H<sub>2</sub>O    7.508 mg  
Asche

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (547.0)    Ber.    C 13.16    H 1.84    Au 72.05  
Gef.    C 13.55    H 1.93    Au 70.63

### 3.4.9. trans-Decatrien-(1.4.9)

Ansatz:            0.5 g AuCl (2.15 mMol)  
                  0.8 g Olefin (6 mMol)

Reaktionsbedingungen:    0°/30 Min.

Filtriertemperatur:        20°

Trocknungsbedingungen:    20°/30 Min.

Beständigkeit:              Einige Tage bei 20°,  
                                  wochenlang im Tiefkühlfach.

Ausbeute: 615 mg (95 %)

Farbloses Pulver, Zers.P.: 58-60°

Der Komplex besitzt mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

6.834 mg Substanz    4.970 mg CO<sub>2</sub>    1.640 mg H<sub>2</sub>O    4.369 mg  
Asche

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (601.1)    Ber.    C 19.97    H 2.68    Au 65.57  
Gef.    C 19.85    H 2.68    Au 64.33

### 3.5.0.    Versuche zur Herstellung von Gold(I)-chlorid-Komplexen mit exocyclischen Olefinen

Untersucht wurden Methylen cyclobutan und Methylenhydrindan. Nach den üblichen Umsetzungsverfahren konnten Fällungen erzielt werden, die zur Isolierung aber zu instabil waren.

Der Komplex des Methylen cyclobutans verglühte bereits auf der Fritte. Der des Methylenhydrindans war nicht ganz so zersetzlich. Seine Beständigkeit reichte jedoch keineswegs aus, um eine Analyse durchführen zu können.

3.6.0.      Umsetzung von Gold(I)-chlorid-Komplexen mit  
                 Cyclopentadienyl-Natrium

0.5 g AuCl (2.15 mMol) werden in 60 ccm absol. Äther suspendiert und mit einem mindestens zweifachen Überschuß an Cycloolefin versetzt. Nach etwa 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur (wenn beispielsweise Dicyclopentadien eingesetzt wird) erhält man eine farblose Lösung. Sie wird auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt und dann mit einem geringen Überschuß an Cyclopentadienyl-Natrium-Lösung versetzt. Sofort färbt sich die Lösung orangegelb und ein gleichfarbiger Niederschlag fällt aus.

Die abgeschiedene Verbindung wird jetzt durch Zentrifugieren abgetrennt (max. 3000 U/Min.). Zweimal wird noch mit tiefgekühltem Äther gewaschen und jeweils kurz zentrifugiert. Mit einem Föhn wird die Substanz, die sich inzwischen grüngelblich verfärbt hat, trocken-geblasen und sofort ins Tiefkühlfach gebracht.

6.287 mg Substanz    5.301 mg CO<sub>2</sub>    1.170 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Au (262.1)    Ber.    C 22.92    H 1.92    Au 75.16

                 Gef.    C 23.32    H 2.08    Au 72.70

Der Goldwert wurde in einer gesonderten Bestimmung durch Verglühen ermittelt.

#### 4.0.0. Die Mischkomplexe aus Gold(III)-chlorid und Olefinen

##### 4.1.0. Allgemeine Darstellungsverfahren

##### 4.1.1. In Wasser

Das von H. Dietl <sup>3)</sup> beschriebene Verfahren wurde durch Verwendung einer excentrisch gelagerten, hochtourigen Rotationsschüttelmaschine etwas verbessert. Es gelingt so eine intensivere Emulgierung und damit raschere Reaktion (ca. 30 Sekunden). Der gelbe Niederschlag wird nun, da er häufig in dieser Emulsion sehr feinkörnig und breiig anfällt, zentrifugiert (max. 3000 U/Min. erforderlich).

Durch etwa dreimaliges Waschen mit je 3 ccm Äther wird die Substanz von anhaftendem Olefin befreit und anschließend 15 bis 20 Minuten bei 5-6 Torr/20° getrocknet.

Das Verfahren ist nur zur Darstellung der gelben Komplexe des Cyclooctadien-(1.5), Norbornadiens und Dicyclopentadiens anwendbar.

##### 4.1.2. In Chloroform

Gold(III)-chlorid wird in Chloroform suspendiert und das Gemisch auf 0 bis -50° abgekühlt. Ist auf die gewünschte Temperatur eingestellt, so tropft man einen mindestens zweifachen Überschuß an Olefin zu. Nach Ablauf von maximal einer Stunde kann der Komplex isoliert werden. Die Reaktion beginnt unmittelbar beim Eintropfen des Olefins unter Bildung des gelben Niederschlages, der spezifisch leichter als das violettrote Gold(III)-chlorid ist. Unterbricht man den Rührvorgang und läßt absetzen, so kann sofort erkannt werden, ob noch unumgesetztes  $\text{AuCl}_3$  als Bodensatz vorhanden ist. Erst wenn das Reaktionsgemisch völlig einheitlich aussieht, wird filtriert.

Reinigen und Trocknen des Produktes werden wie im Verfahren 4.1.1. vorgenommen.

#### 4.1.3. In Äther

Etwa 200 ccm frisch über Natrium destillierter Äther werden auf  $-10$  bis  $-20^{\circ}$  unter trockenem Stickstoff vorgekühlt und sodann unter Rühren in kleinen Anteilen bis zu 2 g Gold(III)-chlorid zugegeben. Löst sich das Gold(III)-chlorid nicht vollständig auf, so wird das Kühlbad kurzzeitig entfernt und auf etwa  $0^{\circ}$  erwärmt. Die orangefarbige Lösung muß zur weiteren Verwendung noch klar sein. Erwärmt man etwas zu stark, so trübt sie sich, da ein schwerlösliches Gold(III)-Ätherat gebildet wird <sup>53)</sup>.

Bei  $-40$  bis  $-50^{\circ}$  wird jetzt tropfenweise das Olefin unter Rühren zugegeben. Augenblicklich fällt ein kräftig gelber Niederschlag aus, dessen Vermehrung bei weiterem Zutropfen deutlich verfolgt werden kann. Stellt man das Rühren öfters ein und läßt den voluminös aussehenden Komplex sich absetzen, so kann relativ genau bis zur Fällungsgrenze "titriert" werden. Man erhält so Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$  und  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$ .

Arbeitet man jedoch mit einem Unterschuß an Olefin, so isoliert man Komplexe mit der Zusammensetzung  $en \cdot Au_2Cl_4$ . Diese Stöchiometrie konnte nur am Beispiel des Norbornadienkomplexes analytisch belegt werden.

Die Substanzen werden bei unter  $0^{\circ}$  filtriert und je nach Stabilität bei entsprechenden Temperaturen und 5-6 Torr getrocknet. Beim Trocknen unter  $0^{\circ}$  bewährt es sich gelegentlich, mit Stickstoff zu spülen und wiederholt zu evakuieren. Als Waschlösung wurde bevorzugt vorgekühltes Pentan verwendet. Die Proben werden mehrmals mit 2 ccm Lösungsmittel übergossen, gut durchgerührt und abgenutscht.

## 2.0. Umsetzungen mit Norbornadien

### 2.1. Herstellung des Norbornadien-1:2-Adduktes in $\text{CCl}_4$

1 g  $\text{AuCl}_3$  (3.3 mMol) wird bei  $20^\circ$  in 30 ccm Tetra-chlorkohlenstoff aufgewirbelt und mit 1 g Norbornadien (10.9 mMol) versetzt. Nach etwa zweistündigem Rühren wird filtriert. Das Produkt zeigt äußerlich eine braun-rötliche, einheitliche Farbe. Unter dem Mikroskop können farblose Kriställchen neben unverbrauchtem  $\text{AuCl}_3$  beobachtet werden. Das Kristallgemisch nimmt man nun in Äther auf und rührt 2 Minuten kräftig durch. Jetzt wird wieder abgenutscht und so lange mit Äther nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Man erhält eine orangefarbige Verbindung, die mikroskopisch einheitlich aussieht. Zum Trocknen wird 20 Minuten bei  $0^\circ$  auf 5-6 Torr evakuiert.

Zers.: Ab  $50^\circ$  langsames Dunkeln der Farbe bis dunkelbraun.

Bei  $90^\circ$  beginnt das gesinterte Gut feucht zu werden.

Kein scharfer Zersetzungspunkt feststellbar.

9.442 mg Substanz    4.646 mg  $\text{CO}_2$     1.190 mg  $\text{H}_2\text{O}$     6.110 mg  
Asche

7.818 mg Substanz    4.858 mg Asche

|                                                      |      |         |        |                 |
|------------------------------------------------------|------|---------|--------|-----------------|
| $\text{C}_7\text{H}_8\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (627.9) | Ber. | C 13.39 | H 1.28 | Au 62.75        |
|                                                      | Gef. | C 13.43 | H 1.41 | Au 64.71; 62.14 |

Rührt man den ursprünglichen Ansatz mehr als einen Tag lang, so hellt sich das Reaktionsgemisch langsam auf, bis ein nahezu farbloses Produkt entsteht: Norbornadien-Gold(I)-chlorid. Bei so langer Reaktionszeit bei Raumtemperatur tritt jedoch bereits teilweise Zersetzung des Gold(I)-Komplexes ein, so daß auf diesem Wege keine Substanz mit richtiger Analyse erhalten werden kann.

Ganz analog verlaufen die Vorgänge, wenn Petroläther oder Pentan als Lösungsmittel verwendet werden.



4.2.2. Umsetzung von Norbornadien mit  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in wässriger Lösung

2.0 g Goldchlorwasserstoffsäure (4.87 mMol) werden in 20 ccm Wasser gelöst. Dieser Lösung fügt man 1.5 g Norbornadien (16.3 mMol) zu und emulgiert das Gemisch in der Rotationsschüttelmaschine 30 Sek. lang. Der entstandene gelbe Niederschlag wird zentrifugiert (mit max. 3000 U/Min.), dreimal mit 2 ccm Äther durchgerührt und erneut zentrifugiert. Nach 15 Min. Trockenzeit bei 5-6 Torr erhält man ein feinkristallines Pulver.

Ausbeute: 1.23 g (93 %)

Zers.: Bei 60 bis 70° wird die Probe zunächst heller und zersetzt sich bei 78-80° unter teilweisem Abdestillieren von Flüssigkeit und Ausscheidung von Goldflittern.

|                                                          |                         |                               |                |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------|
| 7.392 mg Substanz                                        | 8.338 mg $\text{CO}_2$  | 2.010 mg $\text{H}_2\text{O}$ | 3.480 mg Asche |
| 9.877 mg Substanz                                        | 11.219 mg $\text{CO}_2$ | 2.700 mg $\text{H}_2\text{O}$ |                |
| $(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (812.2) | Ber. C 31.05            | H 2.98                        | Au 48.51       |
|                                                          | Gef. C 30.78            | H 3.04                        | Au 47.08       |
|                                                          | C 31.00                 | H 3.06                        |                |

Chlorbestimmung:

|                   |                               |               |
|-------------------|-------------------------------|---------------|
| 21.48 mg Substanz | 5.17 ccm n/50 $\text{AgNO}_3$ | Ber. Cl 17.46 |
|                   |                               | Gef. Cl 17.07 |

Goldbestimmung <sup>+)</sup> :

|                   |                |               |
|-------------------|----------------|---------------|
| 8.621 mg Substanz | 4.221 mg Asche | Ber. Au 48.51 |
|                   |                | Gef. Au 49.01 |

---

<sup>+)</sup>  Im Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhard, Mülheim a.d. Ruhr wurden Goldbestimmungen (im Zusammenhang mit Sauerstoffanalysen) in Stickstoffatmosphäre pyrolytisch durchgeführt.

Beim Versuch, die Substanz durch Umkristallisieren in Methanol oder Äthanol zu reinigen, kristallisierte eine farblose Verbindung aus, die das NMR-Spektrum des Gold(I)-komplexes aufwies.

Zers.P.: 77-80°, Schmelzen unter Goldausscheidung. Die Substanz fällt in großen schuppigen Blättchen an.

3.518 mg Substanz    2.649 mg CO<sub>2</sub>    0.580 mg H<sub>2</sub>O    2.284 mg  
Asche

|                                                               |             |      |         |        |          |
|---------------------------------------------------------------|-------------|------|---------|--------|----------|
| C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> AuCl +                          | 1:1-Gemisch | Ber. | C 20.49 | H 1.94 | Au 65.68 |
| C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |             | Gef. | C 20.55 | H 1.84 | Au 64.92 |

Ähnliche Analysenzahlen ergeben sich auch bei Substanzen, die direkt aus Norbornadien und Gold(I)-chlorid hergestellt wurden (S. 67).

Auch in Festsubstanz läßt sich die Umwandlung des gelben Komplexes beobachten. Das auf diese Weise erhaltene Umwandlungsprodukt ist jedoch nicht analysenrein.

## 2.3. Umsetzung von Norbornadien mit AuCl<sub>3</sub> in Chloroform

1.0 g AuCl<sub>3</sub> (3.3 mMol) werden in 20 ccm Chloroform suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. -30° eingestellt und sodann mit 1.0 g Norbornadien (10.8 mMol) versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnt bereits die Gelbfärbung, die die Komplexbildung anzeigt. Man rührt solange bei gleichbleibender Temperatur, bis beim Unterbrechen des Rührvorganges kein Gold(III)-chlorid als Bodensatz mehr sichtbar ist. Filtriert wird bei gleicher Temperatur. Der Rückstand wird nun mehrmals mit kleinen Mengen (3-4 ccm) vorgekühltem Pentan gewaschen, um den Olefinüberschuß zu entfernen und schließlich 30 Min. bei etwa 10°/5-6 Torr getrocknet.

Hellgelbes kristallines Pulver, Zersetzung im Röhrchen: 60-70° Aufhellung, 78-80° Goldausscheidung.

5.105 mg Substanz    5.621 mg CO<sub>2</sub>    1.460 mg H<sub>2</sub>O    2.456 mg  
Asche  
(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>    Gef.    C 30.04    H 3.20    Au 48.27

#### 4.2.4. Umsetzung von Norbornadien mit AuCl<sub>3</sub> in Äther

a)    Man stellt sich nach Abschnitt 4.1.3. eine Lösung von 2.0 g AuCl<sub>3</sub> (6.6 mMol) in 200 ccm absol. Äther her und tropft unter langsamem Rühren 0.5 g Norbornadien (5.4 mMol) bei -30° zu. Unmittelbar danach fällt ein voluminöser, kräftig gelber Niederschlag aus. Er wird bei ca. -20° abfiltriert und mit vorgekühltem Äther solange gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos durchläuft. Zum Trocknen der Verbindung läßt man sie sich auf ca. 5° erwärmen und evakuiert 20 Minuten lang auf 5-6 Torr. Der Komplex ist orangefarben und feinkristallin.

Zers.: Ab 50° unter den gleichen Erscheinungen, wie bei 4.2.1. beschrieben.

7.818 mg Substanz    3.486 mg CO<sub>2</sub>    1.150 mg H<sub>2</sub>O    4.858 mg  
Asche  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (627.9)    Gef.    C 12.17    H 1.65    Au 62.14

b)    Eine wie unter a) hergestellte Lösung von AuCl<sub>3</sub> in Äther wird mit 0.9 g Norbornadien (9.8 mMol) tropfenweise umgesetzt. Die überstehende Lösung darf beim Abstellen des Rührers nur schwach gelblich aussehen. Isolierung und Trocknung erfolgen wie unter a) beschrieben. Man erhält ein zitronengelbes Produkt.

Ausbeute: 2.05 g, entspr. 86.5%

Zers.: Ab 54° langsame Dunkelfärbung, bei 62-65° Zersetzung unter Goldausscheidung und Tropfenbildung.

8.800 mg Substanz    7.298 mg CO<sub>2</sub>    1.870 mg H<sub>2</sub>O    4.589 mg  
Asche  
(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (720.1)    Ber.    C 23.35    H 2.24    Au 54.72  
Gef.    C 22.63    H 2.38    Au 52.15

c) Bringt man die wie unter a) hergestellte Lösung von  $\text{AuCl}_3$  mit einem wesentlich größeren Olefinüberschuß zur Reaktion, nämlich etwa 2.0 g Norbornadien (21.8 mMol), so erhält man ein noch olefinreicheres Produkt, das sich mit dem aus Wasser isolierten als identisch erweist. Die Substanz ist hellgelb. Das Filtrat muß von Anfang an farblos sein. Isolierung und Trocknung werden wie bei b) vorgenommen.

Ausbeute: 2.46 g (92%).

Zers.: Bei 60-70° erfolgt Umwandlung in ein nahezu farbloses Produkt, bei 78-80° sintert ein Goldkuchen aus der Probe unter Tropfenbildung.

|                                                                                        |                         |                               |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 9.598 mg Substanz                                                                      | 10.535 mg $\text{CO}_2$ | 2.460 mg $\text{H}_2\text{O}$ |                   |
| 11.80 mg Substanz                                                                      |                         |                               | 5.720 mg<br>Asche |
| $(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (8.12.2) Ber. C 31.05 H 2.98 Au 48.51 |                         |                               |                   |
| Gef. C 29.95 H 2.87 Au 48.48                                                           |                         |                               |                   |

#### 4.2.5. Umsetzung von Norbornadien mit $\text{AuCl}_3$ in Methanol

Man löst Gold(III)-chlorid (1.0 g = 3.3 mMol) in 30 ccm auf -30° vorgekühlten Methanols, und versetzt die orangefarbige Lösung tropfenweise mit Norbornadien (1.3 g = 14.1 mMol). Der sich bildende Komplex kristallisiert nicht sofort aus; man läßt deshalb auf 0° erwärmen, und kühlt dann wieder ab, wenn die Kristallisation eingesetzt hat. Durch Steuerung der Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Temperatur erreicht man, daß der Komplex in langen gelben Nadeln kristallisiert. Die Isolierung wird wie unter 4.2.4. durchgeführt. Zum Waschen dient Pentan.

7.402 mg Substanz 8.456 mg  $\text{CO}_2$  1.990 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$  (812.2) Gef. C 31.17 H 3.01

Pyrolytische Goldbestimmung:

168.7 mg Substanz 81.9 mg Rückstand Gef. Au 48.6

Hier läßt sich unter dem Mikroskop die Umwandlung in den farblosen Gold(I)-chlorid-Komplex direkt verfolgen. Die gelben Nadeln beginnen nach ca. 30 min. vereinzelt zu platzen, verlieren ihre Farbe und hinterlassen nach mehreren Stunden nur noch ein farbloses, feuchtes Kristallpulver.

#### 4.2.6. Bestimmung der Oxydationszahl des Goldes

200 bis 300 mg Komplex werden in eine abgemessene Menge einer Lösung von Hydrazinsulfat eingetragen und umgeschüttelt. Die gelbe Substanz wird dabei sofort reduktiv gespalten. Zur vollständigen Abscheidung des Goldes wird auf dem Dampfbad ca. 15 Minuten erwärmt. Das gefällte Metall nutschts man in einem A1-Tiegel ab und glüht.

Das Filtrat wird eingeeengt, bis kein Olefingeruch mehr wahrnehmbar ist. Schließlich nimmt man mit ca. 20 ccm dest. Wasser wieder auf, versetzt mit der gleichen Menge konz. Salzsäure, gibt 5 Tropfen Methylrot hinzu und titriert mit 0.1 n  $\text{KBrO}_3$ -Lösung das überschüssige Hydrazin bis zur Entfärbung des Indikators 70).

1.Probe:  $(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$

277.6 mg Einwaage 5 ccm 0.103 molare  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Lsg. in 20 ccm  
dest. $\text{H}_2\text{O}$

Goldauswaage nach Glühen: 133.2 mg (48 %)

bzw. 1.35 mTom  $\text{Au}^{2+}$

5.2 ccm Verbrauch an 0.1 n  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. entspr. 1.48 mTom  $\text{Au}^{2+}$

Ber. 1.37 mTom  $\text{Au}^{2+}$

2.Probe:  $(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$

265.4 mg Einwaage 5 ccm 0.103 m  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Lsg. in 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$

Goldauswaage : 125.5 mg / 47.6 % / 1.27 mTom  $\text{Au}^{2+}$

8.05 ccm 0.1 n  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. entspr. 1.20 mTom  $\text{Au}^{2+}$

Ber. 1.30 mTom  $\text{Au}^{2+}$

### 3. Probe: $C_7H_8Au_2Cl_4$

223.2 mg Einwaage, 5 ccm 0.103 m  $N_2H_4$ -Lsg. in 20 ccm  $H_2O$

Goldauswaage: 137.9 mg / 61.8 % / 1.39 mTom  $Au^{2+}$

6.6 ccm 0.1 n  $KBrO_3$ -Lsg., entspr. 1.35 mTom  $Au^{2+}$

Ber. 1.42 mTom  $Au^{2+}$

### 2.6. Die Zersetzung des $(C_7H_8)_3 \cdot Au_2Cl_4$ -Komplexes

Die auf Seite 79 bereits erwähnte Umwandlung in den Gold(I)-chlorid-Komplex kann kontrolliert durchgeführt werden, indem man die Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff aufschlämmt und bei  $20^\circ$  sich selbst überläßt. Im Verlauf von 1-2 Stunden entfärbt sich die gelbe Substanz völlig und es kann der entstandene Gold(I)-chlorid-Komplex abgetrennt werden. Das Filtrat wird eingengt und gaschromatographiert.

Drei Hauptprodukte wurden bei analytischer Untersuchung gefunden, neben zwei weiteren, in unbedeutender Menge auftretenden Substanzpeaks.

Polyäthylenglykol/KGur, 3 m,  $161^\circ$ , 2.2 l  $H_2$ /Std.

$Z_1$  35 - 40 % / Ret. 17.5 Min.

$Z_2$  45 - 50 % / Ret. 20.7 Min.

$Z_3$  5 - 10 % / Ret. 25.9 Min.

Sonstiges ca. 5 %

Läßt man den Komplex unter den gleichen Bedingungen, in  $CCl_4$  suspendiert, bis zur vollständigen Zersetzung bei Raumtemperatur stehen und untersucht die vom Goldrückstand abgetrennte, eingengte Lösung, so kommt man praktisch zu den gleichen Ergebnissen:

Polyäthylenglykol/KGur, 3 m,  $180^\circ$ , 3.1 l  $H_2$ /Std.

$Z_1$  39 % / Ret. 14.9 Min.

$Z_2$  48 % / Ret. 18.4 Min.

$Z_3$  7 % / Ret. 23.7 Min.

Sonstiges 6 %



Zur Herstellung von Vergleichsmaterial führten wir nach R.P.Arganbright und W.F.Yates<sup>61)</sup> die Chlorierung des Norbornadiens in  $\text{CCl}_4$  mit elementarem Chlor bei  $15^\circ$  im Dunkeln durch. Dabei konnten wir nach Abdestillieren des Lösungsmittels drei Fraktionen durch fraktionierte Destillation erhalten.

- |             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| 1. Fraktion | $47^\circ$ / 17 Torr        |
| 2. Fraktion | $90 - 91^\circ$ / 17 Torr   |
| 3. Fraktion | $101 - 108^\circ$ / 17 Torr |

Nach gaschromatographischer Untersuchung ergab sich folgendes Bild:

Polyäthylenglykol/KGur,  $161^\circ$ , 2.2 l  $\text{H}_2$ /Std.

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. Fraktion: 2 Hauptprodukte | $A_1$ ca.30% / Ret. 3.2 Min. |
|                              | $B_1$ ca.70% / Ret. 4.9 Min. |
| 2. Fraktion: 4 Hauptprodukte | $A_2$ 51% / Ret. 17.4 Min.   |
|                              | $B_2$ 22% / Ret. 20.8 Min.   |
|                              | $C_2$ 14% / Ret. 21.6 Min.   |
|                              | $D_2$ 12% / Ret. 25.7 Min.   |

Der Substanzpeak von  $C_2$  zeigt sich nur in einer Schulter in  $B_2$ .

- |                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| 3. Fraktion: 5 Hauptprodukte | $A_3$ 9.5% / Ret. 17.4 Min. |
|                              | $B_3$ 7 % / Ret. 20.9 Min.  |
|                              | $C_3$ 16 % / Ret. 22.1 Min. |
|                              | $D_3$ 60 % / Ret. 27.4 Min. |
|                              | $E_3$ 7 % / Ret. 35.2 Min.  |

Der Substanzpeak  $B_3$  bildet eine Schulter von  $C_3$ .

Entsprechend der Retentionszeiten ließen sich nun insgesamt sieben verschiedene Substanzen nachweisen:

$A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2=A_3$ ,  $B_2=B_3$ ,  $C_2=C_3$ ,  $D_2=D_3$  und  $E_3$ .

Beim Vergleich der Gaschromatogramme von Komplexzersetzung und Norbornadienchlorierung können drei bei der Komplexzersetzung ermittelte Substanzen ( $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$ ) mit den Komponenten  $A_2=A_3$ ,  $B_2=B_3$  und  $D_2=D_3$  der

Mittelfraktion zur Deckung gebracht werden.

Interessanterweise tritt der Substanzpeak für  $C_2$  in der Komplexzersetzung nicht auf.

Präparative gaschromatographische Trennung der Fraktion 2

Autoprep A 700, Polyglykol 4000/6m,  $145^\circ$ , 19 l  $H_2$ /Std.

Es ließen sich drei Fraktionen trennen:

|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| $A_2$     | Ret. 19.5 Min.                       |
| $B_2+C_2$ | Ret. 23.1 Min./ 24.8 Min. (Schulter) |
| $D_2$     | Ret. 29.7 Min.                       |

Probe  $A_2$

|                   |                 |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 2.553 mg Substanz | 4.880 mg $CO_2$ | 1.120 mg $H_2O$ |
| Gef. C 52.16      |                 | H 4.91          |

Probe  $B_2+C_2$

|                   |                 |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 3.706 mg Substanz | 7.093 mg $CO_2$ | 1.660 mg $H_2O$ |
| Gef. C 52.23      |                 | H 5.01          |

Probe  $D_2$

|                   |                 |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 4.004 mg Substanz | 7.587 mg $CO_2$ | 1.750 mg $H_2O$ |
| Gef. C 51.71      |                 | H 4.89          |

$C_7H_8Cl_2$  (163.0)

|              |        |
|--------------|--------|
| Ber. C 51.56 | H 4.94 |
|--------------|--------|

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte aus Substanzmangel nur mit der Gesamtfraktion 2 durchgeführt werden:  $MG = 185$  (osmom. in  $CHCl_3$ ).

Präparative gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte aus der Komplexzersetzung

Aus 10 g  $AuCl_3$  (33 mMol) und 10 g Norbornadien (109 mMol) wurden nach Methode 4.2.3. in Chloroform 12.3 g Komplex (91.8 % Ausbeute) hergestellt und in

50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur aufgeschlämmt. Nach einigen Stunden wurde von inzwischen gebildetem Gold abgetrennt und die Lösung kurz auf Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs gebracht, um eventuell gelösten Komplex vollständig zu zerstören. Nach erneutem Filtrieren wurde die Lösung auf ca. 10 ccm eingeeengt und schließlich der präparativen Gaschromatographie unterzogen.

Autoprep A 700 / Polyglykol 4000/6m, 150°, 19 l H<sub>2</sub>/Std.

Es ließen sich drei Fraktionen abfangen, die mengenmäßig zur Aufnahme von je einem NMR-Spektrum gerade ausreichten:

|                |      |           |
|----------------|------|-----------|
| Z <sub>1</sub> | Ret. | 18.2 Min  |
| Z <sub>2</sub> | Ret. | 21.9 Min. |
| Z <sub>3</sub> | Ret. | 27.0 Min. |

Von besonderer Wichtigkeit war das Spektrum der Substanz Z<sub>2</sub>, denn nun konnte im Vergleich mit dem Gemischspektrum (B<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>) eine Zuordnung gefunden werden. Die Spektren der Fraktionen Z<sub>1</sub> und Z<sub>3</sub> erwiesen sich als identisch mit denen der Substanzen A<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>.

NMR-Spektren siehe Seite 53 und 54.

- Z<sub>1</sub> = A<sub>2</sub>, Abb.12, trans-(3.5)-Dichlor-nortricyclen  
Z<sub>2</sub> = B<sub>2</sub>, Abb.13, cis,exo-(3.5)-Dichlor-nortricyclen  
Z<sub>3</sub> = D<sub>2</sub>, Abb.14, 6.7-Dichlornorbornen.

#### 4.2.7. Untersuchung der Mutterlaugen

Wir führten in einigen Fällen Untersuchungen an den Mutterlaugen der nach 4.2.3. oder 4.2.4. hergestellten Komplexe durch und konnten in den eingeeengten Lösungen immer, mit Hilfe der qualitativen Gaschromatographie Chlorierungsprodukte nachweisen. Beim Norbornadien als Komplexliganden traten die drei genannten Dichlorkohlenwasserstoffe immer etwa im gleichen Verhältnis auf.

### 3.0. Umsetzungen mit Dicyclopentadien

#### 3.1. In Wasser

1.0 g  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.43 mmol) wird mit 20 ccm Wasser gelöst und mit 1.5 g Dicyclopentadien (11.2 mmol) versetzt. Die Reaktionsführung und Isolierung verläuft analog dem für das Norbornadien angegebenen Verfahren (4.2.2.).

Gesamtausbeute: 635 mg (62.8 %)

Zers.: Bei  $65-70^\circ$  zunächst Umfärbung nach Hellgrün, bei  $80-85^\circ$  Zersetzung unter Goldausscheidung.

|                                                                |                        |                               |                   |
|----------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 3.790 mg Substanz                                              | 5.308 mg $\text{CO}_2$ | 1.330 mg $\text{H}_2\text{O}$ | 1.569 mg<br>Asche |
| $(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (932.4) | Ber. C 38.64           | H 3.89                        | Au 42.26          |
|                                                                | Gef. C 38.22           | H 3.93                        | Au 41.40          |

Chlorbestimmung:

|                   |                               |               |
|-------------------|-------------------------------|---------------|
| 24.74 mg Substanz | 5.23 ccm n/50 $\text{AgNO}_3$ | Gef. Cl 14.99 |
|                   |                               | Ber. Cl 15.21 |

Chlorbestimmung nach Neugebauer <sup>71)</sup>.

Der Komplex wird mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert, das Gold abfiltriert, gegläht und gewogen. Chlorid wird potentiometrisch im Filtrat bestimmt.

|                    |                                              |
|--------------------|----------------------------------------------|
| 197.99 mg Substanz | 82.6 mg Au, entspr. 41.74 %                  |
|                    | 8.71 ccm 0.1 n $\text{AgNO}_3$ Gef. Cl 15.70 |

|                    |                                               |
|--------------------|-----------------------------------------------|
| 234.28 mg Substanz | 98,2 mg Au, entspr. 41.90 %                   |
|                    | 10.38 ccm 0.1 n $\text{AgNO}_3$ Gef. Cl 15.65 |

Beständigkeit: 2-3 Stdn. bei Raumtemperatur,  
monatelang bei  $-30^\circ$ .

Beim Umkristallisieren aus Methanol entsteht eine farblose Komplexverbindung: Zers.P.:  $90-93^\circ$

|                                                        |                        |                               |                   |
|--------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 3.710 mg Substanz                                      | 4.390 mg $\text{CO}_2$ | 1.090 mg $\text{H}_2\text{O}$ | 1.979 mg<br>Asche |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{AuCl}$ (365.7) | Ber. C 32.84           | H 3.54                        | Au 53.92          |
|                                                        | Gef. C 32.29           | H 3.29                        | Au 53.34          |

#### 4.3.2. In Chloroform

Nach der Methode 4.1.2. läßt sich auch hier eine Fällung bei  $-40^{\circ}$  erzielen. Die Substanz ist aber wesentlich instabiler als die aus der wässrigen Lösung isolierte Probe. Der frisch filtrierte Niederschlag, der gelb anfällt, färbt sich sehr rasch grün. Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich die Verbindung unter leichtem Sintern bei  $65^{\circ}$  völlig schwarz.

Das analytische Ergebnis spricht für eine 3:2-Zusammensetzung. Wir erhielten jedoch keine in den Fehlergrenzen richtige Analyse:

9.302 mg Substanz    12.622 mg  $\text{CO}_2$     3.060 mg  $\text{H}_2\text{O}$     3.883 mg  
Asche  
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3\text{Au}_2\text{Cl}_4$  (932.4)    Gef.    C 37.03    H 3.68    Au 41.74

Führt man die Reaktion bei über  $-40^{\circ}$  durch, so erhält man sofort eine grüne Fällung. Wir führen die Färbung auf Verunreinigung mit kolloidalem Gold zurück.

#### 4.3.3. In Äther

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei 4.3.2.. Das Verfahren 4.1.3. ist grundsätzlich anwendbar. Arbeitet man unter  $-40^{\circ}$ , so erhält man erwartungsgemäß, entsprechend der angewendeten Olefinmenge einen orangefarbenen, gelben oder hellgelben Komplex. Die Stabilität der Verbindung reicht jedoch nicht aus, um richtige Analysen zu erhalten.

#### 4.4.0. Umsetzungen mit Cyclooctadien-(1.5)

##### 4.4.1. In Wasser

1.0 g  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.43 mMol) wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.75 g Olefin (7 mMol) versetzt. Wie unter 4.1.1. beschrieben, wird dann der gelbe Komplex gewonnen. Ausbeute: 785 mg (71.4 %)

Kräftig gelbes, feinkristallines Pulver. Bei 65-75°  
wird die Substanz grün und scheidet bei 98-102° Gold aus.

4.667 mg Substanz    4.348 mg CO<sub>2</sub>    1.290 mg H<sub>2</sub>O

4.807 mg Substanz    2.506 mg  
Asche

(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (752.1)    Ber.    C 25.55    H 3.21    Au 52.39

Gef.    C 25.37    H 3.09    Au 52.13

#### .4.2. In Äther

1.0 g AuCl<sub>3</sub> (3.3 mMol) wird in 100 ccm absol. Äther  
gelöst und mit 1.0 g Cyclooctadien-(1.5) (9.2 mMol) zur  
Reaktion gebracht. Nach der Vorschrift 4.1.3. erhält man  
eine zitronengelbe Verbindung. Sie zeichnet sich durch  
relativ hohe Stabilität aus und ist mit der in Wasser her-  
gestellten Substanz identisch.

Ausbeute: 1.14 g (92 %)

Zers.: Bei 60-70° wird die Substanz etwas heller unter  
Grünfärbung, bei 89-99° plötzliches Schmelzen  
unter Goldausscheidung.

9.343 mg Substanz    8.766 mg CO<sub>2</sub>    2.800 mg H<sub>2</sub>O    4.780 mg  
Asche

(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (752.1)    Gef.    C 25.60    H 3.35    Au 51.16

Die Herstellung eines 1:2-Komplexes gelang nicht.  
Bei der Umsetzung einer ätherischen Gold(III)-chlorid-  
lösung mit Cyclooctadien-(1.5) im Unterschuß entstehen  
orangefarbene Produkte, die zur Verpuffung neigen; es  
ließen sich aber keine richtigen Analysen erzielen.

Ebenso zeigten auch Produkte, die wir aus dem  
Cyclooctadien-(1.5)-Gold(I)-chlorid-Komplex mit Gold(III)-  
chlorid herstellten, keine bessere Stabilität.



#### 4.5.0. Umsetzungen mit cis-Cycloocten

##### 4.5.1. In Wasser bzw. Methanol

Mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure bildet sich kein gelber, sondern ein farbloser Komplex <sup>4)</sup>, der sich vom Gold(I)-chlorid ableitet.

Das gleiche beobachtet man auch in Methanol mit Gold(III)-chlorid. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich schon bei  $-30^{\circ}$  in wenigen Sekunden. Plötzlich kristallisiert dann der farblose Gold(I)-chlorid-Cycloocten-Komplex aus.

##### 4.5.2. In Äther bzw. Chloroform

In diesen Lösungsmitteln entstehen gelbe Verbindungen, die denen der anderen Komplexe analog strukturiert sein dürften. Die geringe Haltbarkeit der Addukte veranlaßte uns, keine näheren Untersuchungen an diesem Beispiel anzustellen.

#### 4.6.0. Umsetzungen mit trans-Cyclododecen

##### 4.6.1. In Wasser bzw. Methanol

Wie beim Cycloocten entsteht in wässriger Goldchlorwasserstoffsäure bzw. methanolischer Gold(III)-chlorid-Lösung der Gold(I)-chlorid-Komplex.

##### 4.6.2. In Chloroform

1.0 g  $\text{AuCl}_3$  (3.3 mMol) wird in 20 ccm Chloroform suspendiert und 1.0 g Cyclododecen (7.2 mMol) auf einmal zugegeben, nachdem die Temperatur auf  $-30^{\circ}$  eingestellt worden ist. In etwa 30 Minuten ist das ganze  $\text{AuCl}_3$  verbraucht, sodaß bei  $-40^{\circ}$  filtriert werden kann. Nach dreimaligem Waschen der kräftig gelben Verbindung

mit je 2ccm vorgekühltem Pentan trocknet man die Substanz bei  $0^{\circ}/5-6$  Torr etwa 30 Minuten lang.

Zers.: Die Verbindung schmilzt nach etwa 5 Minuten bei Raumtemperatur zu einer breiigen Masse zusammen, bei etwa  $30^{\circ}$  tritt im Schmelzpunktsröhrchen Goldausscheidung ein.

5.290 mg Substanz 5.763 mg  $\text{CO}_2$  2.200 mg  $\text{H}_2\text{O}$  2.662 mg  
Asche

$(\text{C}_{10}\text{H}_{18})_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$  (802.1) Ber. C 29.57 H 4.47 Au 48.51  
Gef. C 29.73 H 4.65 Au 50.32

### 6.3. In Äther

Nach dem Verfahren 4.1.3. lassen sich auch in äther.  $\text{AuCl}_3$ -Lösung gelbe Produkte fällen, die ähnlich instabil sind wie die unter 4.6.2. hergestellten.

Beim Versuch einen 1:2-Komplex zu erhalten, entstand bei  $-60^{\circ}$  mit Olefinunterschuss eine ockergelbe Fällung, die nach dem Filtrieren bei der gleichen Temperatur dunkel bräunlich gelb war. Da sich der Komplex aber nach vorherigem Schmelzen bei 0 bis  $+10^{\circ}$  bereits zersetzte, waren analytische Untersuchungen unmöglich.

### 7.0. Umsetzungen mit anderen Olefinen

Auf der Suche nach weiteren stabilen Verbindungen setzten wir auch offenkettige Olefine, wie Octadecen-(1) und Hexadecen-(1), ferner Cyclohexen mit Gold(III)-chlorid um und konnten gelbe Fällungen beobachten. Da aber keine der Substanzen ausreichend stabil war, verzichteten wir auf ihre eingehende Bearbeitung.

Literaturverzeichnis

- 1) F.Basolo u. R.G.Pearson, 'Mechanism of inorganic reactions', New York, John Wiley & Sohn, Inc., S.351, second printing 1960.
- 2) A.J.Chalk, J.Amer.chem.Soc. 86, 4733 (1964)
- 3) R.Hüttel und H.Dietl, Angew.Chem. 77, 456 (1965)
- 4) H.Dietl, Dissertation Univ. München, 1965
- 5) W.C.Zeise, Pogg.Annalen 9, 632 (1827)
- 6) M.S.Kharasch u. T.A.Ashford, J.Amer.chem.Soc. 58,  
1733 (1963)
- 7) J.St.Anderson, J.chem.Soc. 1934, 971
- 8) S.Winstein u. H.J.Lucas, J.Amer.chem.Soc. 60, 836 (1938)
- 9) M.J.S.Dewar, Bull.Soc.chim.France, 18, C 71 (1951)
- 10) M.J.S.Dewar, J.chem.Soc. 1946, 406
- 11) J.Chatt und L.A.Duncanson, J.chem.Soc. 1953, 2939
- 12) M.A.Bennett, Chem.Rev. 62, 611 (1962)
- 13) K.Nowak, Dissertation Univ. München, 1967
- 14) M.E.Diemer, J.Amer.chem.Soc. 35, 552 (1913)
- 15) Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. Au-Bd. 62, 686
- 16) G.N.Schrauzer, Chem.Ber. 94, 642 (1961)
- 17) H.P.Fritz, K.E.Schwarzhaus u. D.Sellmann, J.Organomet.  
Chem. 6, 551 (1966)
- 18) M.A.Bennett, L.Pratt u. G.Wilkinson J.chem.Soc. 1962, 2037
- 19) H.W.Quinn, J.S.Mc.Intyre u. D.J.Peterson,  
Canad.J.Chem. 43, 2896 (1965)
- 20) H.W.Quinn u. D.N.Glew, Canad.J.Chem. 40, 1103 (1962)
- 21) D.B.Powell u. N.Sheppard, J.chem.Soc. 1960, 2519
- 22) J.C.Trebellas, J.R.Olechowski u. H.B.Jonassen,  
Inorg.Chem. 4, 1818 (1965)

- 23) H.B.Jonassen u. J.R.Doyle, J.Amer.chem.Soc.  
78, 3965 (1956)
- 24) G.N.Schrauzer u. S.Eichler, Chem.Ber. 95, 260 (1962)
- 25) E.Fink, Diplomarbeit Univ. München, 1967
- 26) M.Herberhold, Diplomarbeit Univ. München, 1961
- 27) NMR-Spektren Katalog, Vol.II, Nr. 487, Varian Ass. (1963)
- 28) J.G.Traynham, J.org.Chem. 26, 4694 (1961)
- 29) J.G.Traynham u. J.R.Olechowski, J.Amer.chem.Soc.  
81, 571 (1959)
- 30) N.C.Baenziger, R.A.Alexander, C.Carpenter u.  
J.R.Doyle, J.Amer.chem.Soc. 82, 535 (1960)
- 31) R.Pettit, J.Amer.chem.Soc. 81, 1266 (1959)
- 32) A.A.Bothner By u. C.Naar-Colin, J.Amer.chem.Soc.  
83, 231 (1961)
- 33) L.M.Jackman, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance  
Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press 1959,  
S. 85
- 34) E.O.Fischer u. H.Werner, Angew.Chem. 75, 57 (1963)
- 35) H.J.Taufen, M.J.Murray, F.F.Cleveland, J.Amer.chem.Soc.  
63, 3500 (1941)
- 36) R.C.Lord u. R.W.Walker, J.Amer.chem.Soc. 76, 2518 (1954)
- 37) A.C.Cope u. L.L.Estes Jr., J.Amer.chem.Soc.  
72, 1128 (1950)
- 38) K.B.Wiberg u. B.J.Nist, J.Amer.chem.Soc. 83, 1226 (1961)
- 39) A.T.Blomquist, R.E.Burge jr. u. A.C.Sucsy,  
J.Amer.chem.Soc. 74, 3636 (1952)
- 40) K.Ziegler, H.Sauer, L.Bruns, H.Froitzheim-Kühlhorn u.  
J.Schneider, Liebigs Ann.Chem. 589, 122 (1954)
- 41) J.Chatt, L.M.Vallarino u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc.  
1957, 2496

- 42) J.Chatt, L.M.Vallarino, L.M.Venanzi, J.chem.Soc.  
1957, 3413
- 43) W.O.Jones, J.chem.Soc. 1954, 312
- 44) A.C.Cope, C.L.Stevens u. F.A.Hochstein, J.Amer.chem.Soc.  
72, 2510 (1950)
- 45) J.Chatt u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc. 1957, 4735
- 46) E.O.Fischer u. H.Werner, 'Metall- $\pi$ -Komplexe mit di-  
und oligoolefinischen Liganden', S.56 (Verlag Chemie,  
GmbH, Weinheim/Bergstr., 1963)
- 47) E.W.Abel, M.A.Bennettu. G.Wilkinson, J.chem.Soc.  
1959, 3178
- 48) T.L.V.Ulbricht, Chem and Ind. 1961, 1570
- 49) M.L.H.Green, L.Pratt u. G.Wilkinson, J.chem.Soc. 1959, 3753
- 50) G.Stölzle, Dissertation Univ. München, 1962
- 51) Udo Raffay, Diplomarbeit Univ. München, 1967
- 52) H.Christ u. R.Hüttel, Angew.Chem. 75, 921 (1963)  
Int.Ed. 2, 626 (1963)
- 53) H.Funk und H.Köhler, Z.anorg.Chem. 294, 233 (1958)
- 54) J.H.Waters u. H.B.Gray, J.Amer.chem.Soc. 87, 3534 (1965)
- 55) R.E.Rundle, J.Amer.chem.Soc. 76, 3101 (1954)
- 56) C.M.Harris, R.S.Nyholm u. N.A.Stephenson, Rec.Trav.chim.  
75, 687 (1956)
- 57) N.Elliott u. L.Pauling, J.Amer.chem.Soc. 60, 1846 (1938)
- 58) C.F.Weick u. F.Basolo, Inorg.Chem. 5, 576 (1966)
- 59) T.Inazu, Bl.chem.Soc. (Japan) 39, 1065 (1966)
- 60) L.Cattalini, A.Orio u. L.Tobe, Inorg.Chem. 5, 1145 (1966)
- 61) R.P.Arganbright u. W.F.Yates, J.org.Chem. 27, 1205 (1962)
- 62) E.J.Snyder u. B.Franzus, J.Amer.chem.Soc. 86, 1166 (1964)

- 63) P.M.Subramanian, M.T.Emerson u. N.A.Le Bel, J.org.Chem.  
30, 2624 (1965)
- 64) P.Laszlo u. P.v.Ragué Schleyer, J.Amer.chem.Soc.  
85, 2709 (1963)
- 65) P.Laszlo u. P.v.Ragué Schleyer, J.Amer.chem.Soc.  
86, 1171 (1964)
- 66) S.Winstein u. M.Shatavsky, J.Amer.chem.Soc.  
78, 592 (1956)
- 67) L.Schmerling, J.P.Luvisi u. R.W.Welch,  
J.Amer.chem.Soc. 78, 2819 (1956)
- 68) J.D.Roberts, E.R.Turnbull, Jr.W.Bennett u. R.Armstrong,  
J.Amer.chem.Soc. 72, 3116 (1950)
- 69) S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 83, 1516 (1961)
- 70) J.Kolthoff, J.Amer.chem.Soc. 46, 2009 (1924)
- 71) H.J.Neugebauer, Dissertation Univ. München, 1965
- 72) C.A.Grob, H.Link u. P.W.Schiess, Helv.Chim.Acta  
46, 483 (1963)
- 73) D.M.Adams, M.Goldstein u. E.F.Mooney,  
Trans. Faraday Soc. 59, 2228 (1963)
- 74) J.Powell u. B.L.Shaw, Chem.Comm. 1966, 323



## Lebenslauf

Am 18. November 1940 wurde ich als Sohn des Friseurmeisters Ernst Reinheimer und seiner Ehefrau Antonie, geb. Ensle in München geboren. Nach dem Besuch der Volksschule an der Turnerstraße von 1946 bis 1951 wechselte ich in die Oberrealschule an der Frühlingsstraße über, wo ich 1960 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Im Februar 1963 legte ich die Diplomvorprüfung und im Februar 1965 die Diplomhauptprüfung für Studierende der Chemie ab. Seit März 1965 arbeitete ich unter Leitung von Prof. Dr. R. Hüttel im Institut für Organische Chemie der Universität München an der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation. Den akademischen Grad eines Diplomchemikers erhielt ich im September 1965.



